



Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge

Kahina Isaadi Issaadi

► To cite this version:

Kahina Isaadi Issaadi. Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge. Matériaux. Université de Bretagne Sud; Université Abderrahmane Mira - Bejaïa (Bejaïa, Algérie), 2015. Français. NNT : 2015LORIS388 . tel-01307026v2

HAL Id: tel-01307026

<https://theses.hal.science/tel-01307026v2>

Submitted on 26 Sep 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE A.MIRA-BEJAIA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

THÈSE En Cotutelle

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE A.MIRA BEJAIA (ALGERIE)

Domaine : Génie des Procédés Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Procédés

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BRETAGNE SUD LORIENT
(FRANCE)**

Présentée par

Kahina ISSAADI

**Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des
nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition
et de la nature de la nanocharge**

Soutenue le :

Devant le Jury composé de :

Mustapha	Kaci	Professeur	Université A.Mira-Béjaia	Président
Abderrahmane	Habi	MCA	Université A.Mira-Béjaia	Rapporteur
Yves	Grohens	Professeur	Université de Bretagne Sud	Rapporteur
Assia Sihem	Hadj Hamou	Professeur	USTHB – Alger	Examinatrice
Jose-Marie	Lopez-Cuesta	Professeur	Ecole des mines d'Alès	Examinateur
Anne	Bergeret	Professeur	Ecole des mines d'Alès	Examinatrice

Année Universitaire : 2014/2015

VALORISATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE DE THESE

Les travaux de thèse ont fait l'objet d'une publication internationale dans le journal «Applied Clay Science», revue spécialisée dotée d'un facteur d'impact de **2.70**.

Kahina Issaadi, Abderrahmane Habi, Yves Grohens, Isabelle Pillin, Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties, Applied Clay Science 107 (2015) 62–69.

Deux autres publications sont rédigées dont une est soumise dans la revue Polymer Testing dotée d'un facteur d'impact de **1.82** et l'autre prête à être soumise.

De plus, les résultats des travaux de recherche ont fait l'objet de communications internationales et nationales:

1. **Kahina Issaadi**, Abderrahmane Habi, Yves Grohens, Isabelle Pillin, « Nanobiocomposites à base de poly acide lactique», 6ème Forum de Béjaia « l'université et le monde productif », 01 au 04 juillet 2012 à l'université de Béjaia (Algérie).

2. **Kahina Issaadi**, Abderrahmane Habi, Yves Grohens, Isabelle Pillin, « Le Poly acide lactique greffé anhydride maléique comme matrice et comme compatibilisant dans les nanocomposites PLA/Argiles», congrès GFP – BPG 2013, 18 au 21 Novembre 2013 à l'université de Roubaix (France).

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une cotutelle de thèse entre le Laboratoire des Matériaux Organiques de l'Université de Béjaia (LMO) et le Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne de l'Université de Bretagne Sud en France (LIMATB).

Miséricorde et louanges à **ALLAH** qui m'a donné la force, la santé et surtout la foi de mener mon humble travail à terme sans perdre courage malgré les difficultés.

Ma gratitude sincère et profonde est adressée à mon Directeur de thèse, Monsieur **Abderrahmane HABI**, Maître des Conférences, Habilité à diriger des recherches à l'Université de Béjaia, et mon Co-directeur de thèse, Monsieur **Yves GROHENS**, professeur à l'Université de Bretagne Sud à Lorient, pour m'avoir intégrée dans leurs équipes de recherche, de la confiance qu'ils m'ont accordée en me proposant ce thème. Je les remercie infiniment pour leurs nombreux conseils, remarques et suggestions qui m'ont permis d'améliorer constamment la qualité de ce travail ainsi que pour la gentillesse et la patience qu'ils ont manifestées à mon égard durant cette thèse. Je ne sais pas comment présenter mes remerciements et ma reconnaissance à **Isabelle PILLIN**, docteur, ingénieur à l'Université de Bretagne Sud à Lorient, pour son encadrement généreux, pour le temps qu'elle m'a consacré et l'aide précieuse non seulement dans l'expérimentation mais aussi dans les interprétations et la rédaction de ma thèse et de mes articles, Je la remercie des échanges souvent riches que nous avons eus au cours des réunions ou des discussions; elle a vraiment su me transmettre une partie de sa passion pour la recherche.

Qu'ALLAH tout puissant leur accorde tout ce qu'ils désirent au monde et bien plus encore.

Un grand merci à Monsieur **Mustapha KACI**, Professeur à l'Université de Béjaia, que je respecte et estime particulièrement en tant que professeur mais aussi en tant que président de mon jury.

Je remercie chaleureusement Madame **Assia Siham HADJ-HAMOU**, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Alger, Monsieur **Jose-Marie Lopez-Cuesta** et Madame **Anne Bergeret**, Professeurs à l'Ecole des mines d'Alès, pour avoir accepté de donner de leur temps, malgré leurs nombreuses occupations, pour examiner ce travail et participer au jury.

Que la faculté de **TECHNOLOGIE** de l'université de Béjaia, l'organisme **EGIDE** et le programme **TASSILI-CMEP 12 MDU 871** trouvent en ces lignes l'expression de ma profonde reconnaissance, pour l'appui accordé à ce travail à travers le financement de mes stages à Lorient dont cinq stages m'ont été accordés par la faculté de Technologie et les trois autres par le programme Tassili-CMEP. Je les remercie pour les moyens techniques offerts pour le bon déroulement de tous les travaux de cette thèse.

Un gros merci pour les ingénieurs et les techniciens du laboratoire **LMO** de l'Université de Béjaia. Je remercie également l'équipe de **LIMATB** et entre autre Abdelkader Bendahou, Hervé Bellegou, Mickael Castro, Antoine Kervoelen et Françoise Péresse pour le temps qu'ils ont consacré à m'aider pour la prise en main des moyens expérimentaux et à répondre à mes questions. Merci à tous mes amis (es) du laboratoire entre autres pour les bons moments passés tout le long de ces années. Je pense en particulier à mes collègues qui étaient, pour moi, plus que des collègues. Je leur exprime toute mon amitié, ma profonde sympathie et je leur souhaite beaucoup de bien.


Mes pensées vont finalement à l'ensemble de mes proches. Leur amour, leur confiance et leur soutien m'ont aidé à surmonter cette épreuve. Je pense naturellement à mon tendre mari... Abdelhak qui m'a donné la force intérieure d'aller au bout de ce parcours. Veuille m'excuser pour les heures, les soirées, les week-ends et les vacances que je t'ai empruntés; j'espère pouvoir te les rendre très vite. Je voudrais témoigner également toute mon affection à mes parents et beaux parents pour l'appui moral déterminant. Ces quelques mots ne suffiront jamais à exprimer tout ce que je leur dois.

DEDICACES

Je dédie cette thèse

À

mon chéri Abdelhak,
mes parents et beaux parents,
mes sœurs et frères
et toute ma belle famille ainsi que tous mes amis (es).



« Les batailles de la vie
ne sont pas gagnées par
les plus forts ni par les
plus rapides, mais par
ceux qui n'abandonnent
jamais »

Feu Hassan II

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Les nanocomposites à matrice biodégradable.....	7
I. Introduction.....	7
II. Généralités sur les polymères biodégradables	7
II. 1. Définition.....	7
II. 2. Production des polymères biodégradables	8
II. 3. Classification et application des polymères biodégradables	9
II. 3. 1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles	9
II. 3. 2. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables	10
II. 4. Le poly acide lactique	12
II. 4. 1. Propriétés et application du PLA.....	13
II. 4. 2. Fonctionnalisation du poly acide lactique	14
III. Les nanocharges.....	15
III. 1. Les argiles lamellaires	16
III. 1. 1. Les montmorillonites naturelles (MMT)	16
III. 1. 2. Les montmorillonites organophiles (OMMT)	17
III. 2. Le graphène	17
III. 2. 1. Oxyde de graphite et oxyde de graphène	18
III. 2. 2. Synthèse du graphène	21
III. 2. 3. Techniques de caractérisation du graphène	24
IV. Les nanobiocomposites	26
IV. 1. Les voies de synthèse des nanocomposites.....	27
IV. 1. 1. Intercalation par voie solvant	27
IV. 1. 2. Intercalation par voie fondue.....	27
IV. 1. 3. Intercalation par polymérisation in-situ	27
IV. 2. Les nanobiocomposites à base d'argiles lamellaires.....	28
IV. 3. Les nanobiocomposites à base de graphène.....	31
IV. 3. 1. Propriétés rhéologiques.....	32
IV. 3. 2. Stabilité thermique	33
IV. 3. 3. Conductivité électrique	33
IV. 3. 4. Conductivité thermique	33
IV. 3. 5. Propriétés mécaniques.....	33
IV. 3. 6. Perméabilité aux gaz.....	34

V. Conclusion	34
Références bibliographiques	35
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales.....	39
I. Matériaux utilisés.....	39
I. 1. Poly acide lactique	39
I. 2. Produits chimiques	40
I. 3. Nanocharges.....	41
I. 3. 1. Cloisites® (C30B et C20A).....	41
I. 3. 2. Graphite naturel.....	43
I. 3. 3. Graphène fonctionnalisé époxy	43
II. Techniques de mises en œuvre	43
II. 1. Greffage de l'anhydride maléique sur le poly acide lactique	43
II. 2. Méthodes de préparation des films des nanobiocomposites à base de PLA et de Cloisite®	44
II. 3. Préparation de l'Oxyde de Graphène (OG)	44
II. 4. Préparation des nanobiocomposites poly acide lactique/oxyde de graphène (PLA/xOG) en solution	45
II. 5. Préparation des nanobiocomposites poly acide lactique/graphène fonctionnalisé époxy (PLA/xGFe) par le mélange à l'état fondu.....	45
III. Techniques de caractérisation	47
III. 1. Titrage chimique	47
III. 2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	48
III. 3. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)	48
III. 4. Etat de dispersion des nanocharges dans les matrices PLA, PLAgMA et PLA/PLA0,44. ...	49
III. 4. 1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	49
III. 4. 2. Microscopie électronique à transmission (MET).....	50
III. 4. 3. Mesures rhéologiques	50
III. 4. 4. Nano Spectrométrie de Masse à Ions Secondaires (SIMS)	51
III. 5. Analyse Dynamique Mécanique (DMA)	51
III. 6. Tests mécaniques de traction.....	52
III. 7. Test de perméabilité à la vapeur d'eau	52
III. 8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	54
III. 9. Microscope à Force Atomique (AFM).....	54

III. 10. Analyse thermique.....	55
III. 10. 1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	55
III. 10. 2. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC).....	55
IV. Références bibliographiques.....	57
Chapitre III : Les nanobiocomposites à base de Poly acide lactique et de Cloisite®	58
I. Fonctionnalisation du poly acide lactique par l'anhydride maléique	59
I. 1. Evaluation du greffage et estimation de taux d'anhydride maléique greffé sur le poly acide lactique	59
I. 1. 1. Dosage par titrage chimique	59
I. 1. 2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	60
I. 2. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)	61
I. 3. Comportement rhéologique en dynamique	62
II. Nanobiocomposites PLA/Cloisites et PLAGMA/Cloisites	64
II. 1. Microstructure et morphologie des mélanges binaires PLA/Cloisites et PLAGMA/Cloisites.....	64
II. 1. 1. Analyse par Diffraction aux Rayons X (DRX).....	64
II. 1. 2. Analyse par Microscopie Electronique à Transmission (MET)	67
II. 1. 3. Comportement rhéologique en dynamique.....	70
II. 1. 4. Approche hydrodynamique	76
II. 1. 5. Modèles rhéologiques	76
II. 2. Analyse thermique	78
II. 2. 1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	78
II. 2. 2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	81
III. Les nanobiocomposites PLA/PLA0,44/Cloisites®	83
III. 1. Microstructure et morphologie des mélanges ternaires PLA/PLA0,44/Cloisites®	83
III. 1. 1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	83
III. 1. 2. Comportement rhéologique en dynamique	85
III. 1. 3. la nano spectrométrie de masse à ions secondaires (NanoSIMS).....	90
III. 2. Caractérisation des propriétés thermiques des mélanges ternaires PLA/PLA0,44/Cloisites.....	92
III. 2. 1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	92
III. 2. 2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC).....	94
III. 3. Tests mécaniques en traction.....	96
III. 4. Test de perméabilité à la vapeur d'eau	98
IV. Conclusion	100

V. Références bibliographiques	101
Chapitre IV : Les nanobiocomposites à base de poly acide lactique et de Graphène	103
I. Préparation de l'oxyde de graphène	104
I. 1. Caractérisation de l'oxyde de graphène	104
I. 1. 1. Test de la stabilité de la suspension d'oxyde de graphène dans l'eau.....	104
I. 1. 2. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	105
I. 1. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	106
I. 1. 4. Microscopie à force atomique (AFM)	107
I. 2. Les nanobiocomposites PLA/Oxyde de graphène	108
I. 2. 1. Analyse par la microscopie électronique à balayage MEB.....	109
I. 2. 2. Propriétés rhéologiques dynamiques des nanobiocomposites.....	110
I. 3. Propriétés thermiques.....	112
I. 3. 1. Analyse thermogravimétrique (ATG)	112
I. 3. 2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)	114
I. 4. Test de perméabilité à la vapeur d'eau	115
II. Les nanobiocomposites PLA/Graphène fonctionnalisé époxy	116
II. 1. Les nanobiocomposites PLA/PLAgMA/xGFe	116
II. 1. 1. Morphologie des nanobiocomposites PLA/PLAgMA/GFe	116
II. 1. 2. Rhéologie des nanobiocomposites PLA/PLAgMA/GFe	117
II. 1. 3. Analyse dynamique mécanique (DMA)	119
II. 1. 4. Evaluation des propriétés mécaniques	121
II. 1. 5. Propriétés thermiques	123
II. 1. 6. Test de perméabilité à la vapeur d'eau.....	126
II. 2. Les nanobiocomposites PLA/xPLAgMA/7GFe	127
II. 2. 1. Tests rhéologiques.....	127
II. 2. 2. Stabilité thermique	129
II. 2. 3. Propriétés mécaniques en traction.....	131
II. 2. 4. Test de perméabilité à la vapeur d'eau.....	132
II. 2. 5. Effet de la nature de la nanocharge sur les propriétés du PLA	132
II. 3. Conclusion	134
III. Références.....	136
Conclusion Générale	138
Résumé.....	140

ABREVIATIONS

η^* :	Viscosité complexe
AFM :	Microscope à Force Atomique
AM :	Anhydride maléique
ATG :	Analyse thermogravimétrique
C20A :	Cloisite® 20A
C30B :	Cloisite® 30B
C3C18-mmt :	Cation trimethyl octadecylammonium
C16-MMT :	Hexadecylamine–montmorillonite
CDMA :	Chlorure de distéaryl diméthyl ammonium
CEC :	Capacité d'échange cationique
CES :	Chromatographie d'exclusion stérique
d001 :	Distance interfoliaire relative au plan 001
DCV :	Dépôt chimique en phase vapeur
DMA :	Analyse mécanique dynamique
DMF :	N,N-diméthylformamide
DRX :	Diffraction des rayons X
DSC :	Analyse calorimétrique différentielle à balayage
DTA-MMT :	Dodecyltrimethyl ammonium bromide–montmorillonite
DTG :	Dérivée thermogravimétrie
EC :	Ester de la cellulose
EG :	Ethylène-glycol
G' :	Module élastique
G'' :	Module de perte
GFe :	Graphène fonctionnalisé époxy
HNO₃ :	Acide nitrique
H₂SO₄ :	Acide sulfurique
Ip :	Indice de polydispersité
IRTF :	Infrarouge à transformée de Fourier
KClO₃ :	Chlorate de potassium
KMnO₄ :	Permanganate de potassium
M_n :	Masse moléculaire moyenne en nombre
M_w :	Masse moléculaire moyenne en poids
MEB :	Microscopie électronique à balayage
MET :	Microscopie électronique à transmission
MMT :	Montmorillonites naturelles
NaNO₂ :	Nitrate de sodium
NanoSIMS	Spectrométrie de masse à ions secondaires
NMP :	N-methyl-2-pyrrolidone
OG :	Oxyde de graphène
OMMT :	Montmorillonites organophiles
PCL :	Poly (ϵ -caprolactone)
PEG :	Polyéthylène glycol
PET :	Polytéréphtalate d'éthylène

PHA :	Polyhydroxyalcanoates
PHB :	Poly (3-hydroxy butyrate)
PLA :	Poly acide lactique
PLAgMA :	Poly acide lactique greffé anhydride maléique
PMM :	Poly méthyle méthacrylates
POD :	Peroxyde de dicumyle
PP :	Poly propylène
PS :	Polystyrène
PVA :	Poly (vinyle alcool)
PVE :	Perméabilité à la vapeur d'eau
RMN C13 :	Résonance magnétique nucléaire du carbone 13
T10% :	Température à 10% de perte de masse
T50% :	Température à 50% de perte de masse
Tf:	Température de fusion
Tg :	Température de transition vitreuse
THF :	Tétrahydrofurane
Tmax :	Température correspondant à la vitesse de dégradation maximale

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure 1 : Mécanisme de biodégradation des polymères [5]	8
Figure 2 : Capacité de production des plastiques bio-sourcés en 2010 et ses perspectives d'évolution en 2015 (par région)[6]	8
Figure 3 : Utilisation des bioplastiques dans le monde, 2008-2015 (tonnes métriques)[8]	9
Figure 4 : Classification des polymères biodégradables [9]	10
Figure 5 : Isomères optiques de l'acide lactique.....	12
Figure 6 : Synthèse de poly acide lactique (PLA) [15].....	13
Figure 7 : Structure cristallographique en feuillets de la montmorillonite [30]	16
Figure 8 : Modification chimique d'une argile [31]	17
Figure 9 : Le graphène, le module de toutes les formes graphitiques, peut être enveloppé pour former les fullerènes 0-D, roulé pour former les nanotubes 1-D, et empilé pour former le graphite 3-D [35]	18
Figure 10 : La structure d'oxyde de graphite : (a) les îles aromatiques séparées par des régions aliphatiques d'oxyde de graphite contenant les carbones comme décrit par le modèle de Lerf - de Klinowski [39]; (b) des groupes de cétone 6 et 5 de cycle aromatique [40]	19
Figure 11 : Photographies des suspensions, obtenues par un traitement de sonification (1h), des nanofeuillets d'oxyde graphène dans l'eau et 13 solvants organiques. Les images en haut sont des images prises juste après la sonification et celles en bas sont prises 3 semaines après la sonification[41].....	20
Figure 12 : spectre Raman d'OG, d'OG-CR et de PMG	26
Figure 13 : Structures des nanocomposites polymère/argile (a) agglomérée, (b) intercalée, (c) intercalée et exfoliée (d) exfoliée[79]	29
Figure 14 : Le module élastique (G) en fonction de la fréquence pour des nanocomposites de PLA avec graphène [65]	32
Figure 15 : structure chimique du PLA	39
Figure 16 : (a) Organomodifiant de la Cloisite® 20A ; (b) Organomodifiant de la Cloisite® 30B ; HT représente une chaîne hydrocarbonée, sa composition en pourcentage massique des chaînes hydrocarbonées (Tallow) est de: 65 % de C18, 30 % de C16 et 5 % de C14.....	42
Figure 17 : Mécanisme de greffage de poly acide lactique par l'anhydride maléique [8]	44
Figure 18 : Représentation du chemin tortueux du diffusant dans le nanocomposite, Polymère pur (a) et polymère chargé (b)	53
Figure 19 : Spectres infrarouge du PLA et de deux PLAgMA contenant 0,18 et 0,40% d'anhydride maléique	61
Figure 20 : Variation de la viscosité complexe (η^*) du PLA et des PLAgMA contenant 0,18, 0,22, 0,25 et 0,44% d'anhydride maléique en fonction de la fréquence	63
Figure 21 : Variation du module élastique (G') du PLA et des PLAgMA contenant 0,18, 0,22, 0,25 et 0,44% d'anhydride maléique, en fonction de la fréquence	64
Figure 22 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la Cloisite® 30B, du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLAgMA/C30B	66
Figure 23 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la Cloisite® 20A, du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLAgMA/C20A.	67
Figure 24 : Clichés de microscopie électronique à transmission des nanobiocomposites PLA/C30B (a) et PLA0,44/C30B (b)	69
Figure 25 : Cliché de microscopie électronique à transmission du nanobiocomposite PLA/C20A.....	69
Figure 26 : Clichés de microscopie électronique à transmission des nanobiocomposites PLA/C20A (c) et PLA0,44/C20A (d).....	70
Figure 27 : Variation de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence, du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLAgMA/C30B	71

Figure 28 : Variation du module élastique G' en fonction de la fréquence, du PLA et des nanobiocomposites PLA/ C30B et PLAGMA/C30B	73
Figure 29 : Variation de la viscosité complexe η^* , en fonction de la fréquence, du PLA, du PLA/ C20A et du PLAGMA/C20A	74
Figure 30 : Variation du module élastique G' , en fonction de la fréquence du PLA, du PLA/ C20A et du PLAGMA/C20A	75
Figure 31 : Variation du facteur de renforcement du module élastique en fonction de la fréquence des nanobiocomposites PLA/Cloisite et PLA0,44/Cloisite	77
Figure 32 : Variation de la masse en fonction de la température du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLAGMA/C30B	79
Figure 33 : Variation de la masse en fonction de la température du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLAGMA/C20A	80
Figure 34 : Courbes DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA0,44/C30B	81
Figure 35 : Courbes DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLAGMA/C20A	82
Figure 36 : Diagrammes de diffraction des rayons X, du PLA, de la Cloisite [®] 30B et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/PLA0,44/C30B	84
Figure 37 : Diagrammes de diffraction des rayons X, du PLA, de la Cloisite [®] 20A et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/PLA0,44/C20A	85
Figure 38 : Variation de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence, du PLA et des nanobiocomposites PLA/ C30B et PLA/PLA0,44/C30B	86
Figure 39 : Variation du module élastique G' en fonction de la fréquence, du PLA et des nanobiocomposites PLA/ C30B et PLA/PLA0,44/C30B	87
Figure 40 : Variation de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence, du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/PLA0,44/C20A	88
Figure 41 : Variation du module élastique G' en fonction de la fréquence, du PLA et des nanobiocomposites PLA/ C20A et PLA/PLA0,44/C20A	89
Figure 42 : Variation du facteur de renforcement du module élastique en fonction de la fréquence des nanobiocomposites PLA/Cloisites [®] et PLA/10PLA0,44/Cloisites [®]	90
Figure 43 : Photographie Nano-SIMS du nanobiocomposite PLA/10PLA0,44/C30B	91
Figure 44 : Photographie Nano-SIMS du nanobiocomposite PLA/10%PLA0,44C20A.....	92
Figure 45 : Variation de la masse en fonction de la température du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/PLA0,44/C30B	93
Figure 46 : Variation de la masse en fonction de la température du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/PLA0,44/C20A	94
Figure 47 : Courbes DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/PLA0,44/C30B.....	95
Figure 48 : Courbes DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/PLA0,44/C20A	96
Figure 49 : Suspension d'oxyde de graphène dans l'eau	104
Figure 50 : Spectre IRTF de la poudre d'oxyde de graphène	106
Figure 51 : Cliché MEB de la poudre d'oxyde de graphène.....	107
Figure 52 : Image AFM pour les nanofeuillets d'oxyde de graphène avec profils de hauteurs correspond aux positions indiquées sur l'image, montrant une épaisseur moyenne de l'ordre de 1.8 nm	108
Figure 53 : Film du nanobiocomposite PLA/PLAGMA/1OG.....	109
Figure 54 : Surface fracturée du PLA+3OG (a) et PLA/PLAGMA+3OG (b).....	110
Figure 55 : Variation de la viscosité complexe η^* , en fonction de la fréquence du PLA, PLA/xOG, PLA/PLAGMA/xOG	111
Figure 56 : Variation du module élastique G' , en fonction de la fréquence du PLA, du PLA/xOG et du PLA/PLAGMA/xOG	112
Figure 57 : Thermogrammes ATG du PLA et des nanobiocomposites PLA/3 OG et PLA/PLAGMA/3 OG	113

Figure 58 : Thermogrammes DTG du PLA et des nanobiocomposites PLA+3 OG et PLA/PLAgMA+3 OG	114
Figure 59 : Morphologie des nanobiocomposites PLA/7GFe et PLA/5PLAgMA/7GFe	117
Figure 60 : Viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence, du PLA et du PLA/5PLAgMA/xGFe	118
Figure 61 : Module élastique G' en fonction de la fréquence du PLA et du PLA/5PLAgMA/GFe	119
Figure 62 : Evolution du module élastique E' en fonction de la température, du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLAgMA/xGFe.....	120
Figure 63 : Evolution du module de perte E'' en fonction de la température, du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLAgMA/xGFe.....	121
Figure 64 : Variation du module de Young en fonction du taux de graphène fonctionnalisé époxy	123
Figure 65 : Thermogrammes de perte de masse du PLA et de nanobiocomposites PLA/PLAgMA/1GFe et PLA/PLAgMA/7GFe.	124
Figure 66 : Thermogrammes DTG du PLA et de nanobiocomposites PLA/PLAgMA/1GFe et PLA/PLAgMA/7GFe	124
Figure 67 : Variation de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence, du PLA, du PLA/7GFe, du PLA/5PLAgMA+7GFe et du PLA/10PLAgMA+7GFe	128
Figure 68 : Variation du module élastique G' , en fonction de la fréquence, du PLA, du PLA/7GFe, du PLA/5PLAgMA+7GFe et du PLA/10PLAgMA+7GFe	129
Figure 69 : Perte de masse en fonction de la température, du PLA et des nanobiocomposites PLA/7GFe et PLA/xPLAgMA/7GFe	130
Figure 70 : Thermogrammes DTG du PLA et des nanobiocomposites PLA/7GFe et PLA/xPLAgMA/7GFe	130
Figure 71 : Variation du module élastique G' , en fonction de la fréquence, du PLA/1OG, du PLA/1GFe, du PLA/PLAgMA/1OG et du PLA/PLAgMA/1GFe	133

Tableau I : Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues[3]	11
Tableau II : Compagnies de production et noms commerciaux du PLA	13
Tableau III : Applications médicales et en emballage du poly acide lactique	14
Tableau IV : Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA utilisé [1]	40
Tableau V : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'anhydride maléique [2]	40
Tableau VI : Principales caractéristiques physico-chimiques de peroxyde de dicumyle (POD) [3].....	41
Tableau VII : Présentation des produits chimiques de base utilisés dans la préparation d'oxyde de graphène et de ses nanobiocomposites	41
Tableau VIII : Principales caractéristiques des Cloisites® (C30B et C20A)[4,5]	42
Tableau IX : Les caractéristiques physiques du graphite utilisé dans cette étude [6]	43
Tableau X : Codes et compositions des différentes formulations	46
Tableau XI : Pourcentage d'anhydride maléique greffé sur le poly acide lactique, déterminé par le dosage chimique	60
Tableau XII : Caractéristiques de l'analyse par Chromatographie d'Exclusion Stérique des PLAGMA	62
Tableau XIII : Fraction non volatile du PLA pur et des nanobiocomposites PLA/Cloisites®	81
Tableau XIV : Valeurs de T _g , T _m et χ_c obtenues par DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/Cloisites et PLA0,44/Cloisites	83
Tableau XV : Propriétés mécaniques en traction du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLA0,44/C30B à différent taux de compatibilisant	97
Tableau XVI : Propriétés mécaniques en traction du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLA0,44/C20A à différent taux de compatibilisant	98
Tableau XVII : La perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLA0,44/ C30B à différents taux de compatibilisant	99
Tableau XVIII : La perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLA0,44/C20A à différents taux de compatibilisant	100
Tableau XIX : T _g , T _c et taux de cristallinité du PLA et des nanobiocomposites PLA/xOG et PLA/PLAGMA/xOG contenant 1% d'oxyde de graphène	115
Tableau XX : La perméabilité à la vapeur d'eau du PLA, PLA+3 OG et PLA+PLAGMA+3OG	115
Tableau XXI : Températures de transition vitreuse pour différentes fractions massiques en GFe dans une matrice PLA/5PLAGMA Ces valeurs correspondent au maximum du facteur de perte Tan et au maximum du E"	121
Tableau XXII : Propriétés mécaniques en traction du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLAGMA/xGFe à différents taux de GFe	122
Tableau XXIII : Paramètres thermogravimétriques du PLA et des nanobiocomposites PLA/5PLAGMA/1GFe et PLA/5PLAGMA/7GFe	125
Tableau XXIV : Propriétés thermiques du PLA et des nanobiocomposites PLA/5PLAGMA/xGFe avec différents taux de GFe.....	126
Tableau XXV : La perméabilité à la vapeur d'eau du PLA, PLA/5PLAGMA/xGFe à différents taux de GFe.....	127
Tableau XXVI : Propriétés mécaniques en traction du PLA et des nanobiocomposites PLA/xPLAGMA/7GFe à différent taux de compatibilisant	131
Tableau XXVII : La perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanobiocomposites PLA/xPLAGMA/7GFe à différent taux de compatibilisant	132

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'amélioration de la qualité de la vie quotidienne constitue depuis toujours l'une des préoccupations majeures de l'homme. C'est dans ce cadre que s'inscrit la recherche perpétuelle de nouveaux matériaux plus performants et mieux adaptés aux exigences de l'époque. Cette recherche a ainsi permis la découverte des matières plastiques durant le premier quart du 20^{ème} siècle.

A l'heure actuelle, les matières plastiques sont requises pour de très nombreuses applications à un point tel que nous ne pourrions imaginer la vie de tous les jours sans celles-ci. Ces matières polymères sont utilisées dans des domaines de la vie quotidienne aussi divers que les secteurs de l'automobile, l'emballage, le bâtiment ou encore la cosmétique mais aussi dans des secteurs plus pointus tels que le biomédical, le pharmaceutique, l'optoélectronique ou l'aéronautique [1–3].

Ces dernières années, des études considérables ont été développées afin de lutter contre la pollution et de protéger notre environnement, en élargissant l'usage des ressources naturelles et renouvelables [4]. Les biopolymères comme l'ester de la cellulose (EC), le poly hydroxy alkanoate (PHA) et le poly acide lactique (PLA) sont de plus en plus étudiés comme remplaçants des polymères issus de ressource fossile [5,6]. Le potentiel de ces matériaux dans le domaine médical, d'emballage et d'automobile est continuellement exploré par des chercheurs [7–13]. Des études de performance d'emballage ont été effectuées sur les biopolymères et les polymères de synthèse [6,14]. Depuis la découverte de l'effet de la nanocharge, dans les années 1980, des chercheurs de Toyota sur le renforcement mécanique et l'amélioration du comportement thermique du Nylon-6 [15], de nombreux travaux de recherche ont été menés pour modifier et améliorer les propriétés des polymères, par ajout de renforts d'origine minérale pour former des nanocomposites [16].

Le domaine des nanocomposites implique l'étude d'un matériau multi-phasé où au moins l'une des phases constitutives a une dimension inférieure à 100 nm. L'importance des nanocomposites réside dans leurs multifonctionnalités et la possibilité de réaliser des combinaisons uniques de propriétés qui sont impossibles avec des matériaux traditionnels.

L'incorporation des nanocharges dans des structures polymères permet de modifier profondément leurs propriétés mécaniques, thermiques ou barrières permettant d'élargir leurs champs d'applications. Des nanocharges comme le graphène, les nanotubes de carbone et les nanoplaquettes d'argile de type montmorillonite ont été largement utilisées comme renforts pour la fabrication de nanocomposites à hautes performances [16,17]. L'amélioration attendue par l'ajout

des nanocharges ne sera optimale que si une dispersion isolée des nanorenforts au sein de la matrice est atteinte, ce qui représente un challenge dans la plupart des cas [18].

Le contrôle de la dispersion des nanocharges dans la matrice polymère est principalement dominée par les interactions nanocharge/nanocharge et polymère/nanocharge [19,20]. Ces interactions peuvent être modulées en changeant la nature du polymère ou en modifiant chimiquement la surface de la particule par greffage d'un agent plus ou moins compatible avec le polymère [21–24]. Ces interactions sont très importantes car elles conditionnent au final les propriétés des nanocomposites [20,22,25].

L'anhydride maléique (AM) est un monomère polaire qui est souvent utilisé pour améliorer la polarité de certains polymères apolaires permettant une meilleure compatibilité polymère/polymère et polymère/nanocharge [21,26–35]. A cet effet, on trouve plusieurs auteurs qui ont utilisé l'anhydride maléique en le greffant sur une matrice polymère afin de l'utiliser comme matrice ou comme compatibilisant lors de l'étude de mélange des polymères ou dans l'élaboration des nanocomposites. On cite à titre d'exemple, Orozco et al qui ont greffé l'anhydride maléique sur le poly acide lactique afin d'améliorer la miscibilité entre le poly acide lactique et l'amidon [33]. La présence de l'anhydride maléique dans la matrice poly propylène a fortement amélioré la dispersion d'oxyde de graphite expansé au sein de la matrice polypropylène et par conséquent la stabilité thermique et les propriétés mécaniques de ce dernier sont considérablement améliorées [36]. Aussi une amélioration significative des propriétés mécaniques du PLA a été enregistré par Nyambo et al avec l'ajout de l'agent compatibilisant PLA greffé anhydride maléique en présence des résidus agricoles [28].

Le travail mené au cours de cette thèse est une contribution aux connaissances sur les nanocharges argileuses et minérales et les nanobiocomposites afin de participer à leur expansion et à leur développement ainsi que le rôle qu'un agent compatibilisant peut jouer sur les interactions à l'interface nanocharge-matrice, en vue de conférer au matériau les propriétés souhaitées.

Notre étude comporte deux grandes parties essentielles étudiant chacune un type de nanocharge:

La première partie comprend deux étapes dont la première est consacrée à la synthèse de l'agent compatibilisant PLAGMA, par le greffage de l'anhydride maléique sur le poly acide lactique en utilisant le peroxyde de dicumyle comme initiateur de greffage, dans le but d'améliorer la compatibilité et l'adhésion interfaciale entre la matrice PLA et les différentes nanocharges utilisées. Le choix du poly acide lactique en tant que matrice s'est principalement fait en raison de

sa biodégradabilité intrinsèque, de sa disponibilité (multiplicité des sources et des zones de production) et de son faible coût. Le greffage de l'anhydride maléique a été mis en évidence par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et le taux de greffage a été évalué par dosage chimique et par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

La deuxième s'est focalisée sur l'étude de l'influence de l'anhydride maléique sur les propriétés rhéologiques, mécaniques, thermiques et barrières des nanobiocomposites à matrice greffée (PLAgMA) et/ou à matrice compatibilisée PLA/PLAgMA, chargées avec deux argiles de type montmorillonite naturelle organiquement modifiées. La différence entre ces deux argiles vient du cation ammonium localisé dans les galeries de ces dernières. Avec deux longues chaînes alkyles, l'ion ammonium dans la Cloisite[®] 20A est peu polaire, tandis que la Cloisite[®] 30B qui présente deux courts groupements de type hydroxy éthyle est plus polaire. La caractérisation des différents matériaux élaborés a été menée en utilisant différentes techniques de caractérisation à savoir: La diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (TEM), la nano spectrométrie de masse à ions secondaires (NanoSIMS) et les mesures rhéologiques afin d'évaluer l'état de dispersion de la nanocharge au sein de la matrice PLA; l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) dans le but d'étudier les propriétés thermiques; les tests de traction pour évaluer les propriétés mécaniques et enfin les tests de perméabilité à la vapeur (WVP) d'eau pour étudier les propriétés barrières.

La deuxième partie contient aussi deux étapes principales: la première s'est focalisée sur la synthèse de l'oxyde de graphène (OG) et l'élaboration des nanobiocomposites PLA/Oxyde de graphène (PLA/xOG). La préparation de l'oxyde de graphène a été effectuée par oxydation chimique du graphite en utilisant des oxydants et des acides forts tels que l'acide sulfurique (H₂SO₄) et le permanganate de potassium (KMnO₄). Les nanobiocomposites PLA/xOG ont été préparés en solution en présence et en absence de l'agent compatibilisant PLAGMA contenant 0.44 % en poids d'anhydride maléique. La deuxième est consacrée à l'élaboration et la caractérisation des nanobiocomposites à base de PLA et de graphène fonctionnalisé époxy (GFe) commercialisé et fournit par la Société NANOVI (France). Les nanobiocomposites PLA/xGFe ont été préparés par le mélange à l'état fondu dans une mini-extrudeuse. La caractérisation des nanobiocomposites PLA/xOG et PLA/xGFe, en présence et en absence du PLAGMA a été effectuée en faisant appel aux techniques de caractérisation citées précédemment et à d'autres techniques telles que la microscopie à force atomique (AFM) afin de mesurer l'épaisseur des nanofeuillets d'oxyde de graphène et la microscopie électronique à balayage (MEB) pour évaluer l'état de dispersion des

feuillets d'oxyde de graphène et d'étudier la morphologie des différents nanobiocomposites élaborés PLA/xOG et PLA/xGFe.

L'intérêt d'utiliser ces deux nanocharges est d'étudier l'influence des groupements fonctionnels caractérisant chacune d'elles sur la dispersion des nanofeuillets de graphène au sein de la matrice PLA, en présence ou en absence du PLAGMA.

Enfin, on termine ce travail par une conclusion générale et quelques perspectives.

Références bibliographiques

- [1] Galli P. Polypropylene Based Polymer Blends: Fields of Application and New Trends. *Polym Eng Sci* 1990;24:544–554.
- [2] Lange BJ. Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging—a Review. *Packag Technol Sci*; 2003;16:149–158.
- [3] Ekebafé LO, Ogbeifun DE, Okieimen FE. *Polymer Applications in Agriculture* 2011;23:81–89.
- [4] Rutot D. Les (bio) polymères biodégradables: l'enjeu de demain? *Chim Nouv* 2004;86:66–75.
- [5] Mohanty A. Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2004;35:363–370.
- [6] Bastioli C. Global Status of the Production of Biobased Packaging Materials *. *Starch/Stärke* 2001;53:351–355.
- [7] Kumar AA, Karthick K, Arumugam KP. *Biodegradable Polymers and Its Applications* 2011;1:1–4.
- [8] W B DU PREEZ. Advanced materials for application in the aerospace/automotive Industries. *CSIR Mater Sci Manuf* 2007:1–8.
- [9] Chilkoti A. Stimulus responsive elastin biopolymers: Applications in medicine and biotechnology. *Curr Opin Chem Biol* 2006;10:652–657.
- [10] Dutta PK, Dutta J, Tripathi VS. Chitin and chitosan : Chemistry , properties and applications. *J Sci Ind Res* 2004;63:20–31.
- [11] D. J. A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and their Applications. *Polym Rev* 2008;48:317–352.
- [12] Jamshidian M. Poly-Lactic Acid : Production , Applications , Nanocomposites , and Release Studies. *ComprehensiveReviewsinFoodScienceandFoodSafety* 2010;9:552–571.
- [13] Silvestre C. Progress in Polymer Science Food packaging based on polymer nanomaterials. *Prog Polym Sci* 2011;36:1766–1782.
- [14] Petersen K. Physical and Mechanical Properties of Biobased Materials – Starch , Polylactate and. *Starch/Stärke* 2001;53:356–361.
- [15] Okada A. No Title. *US Pat* 1988;4.
- [16] Ray SS. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog Polym Sci* 2003;28:1539–1641.
- [17] Young RJ. The mechanics of graphene nanocomposites: A review. *Compos Sci Technol* 2012;72:1459–1476.
- [18] Alexandre M. Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation , properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng* 2000;28:1–63.
- [19] Bitinis N. Physicochemical properties of organoclay filled polylactic acid / natural rubber blend bionanocomposites. *Compos Sci Technol* 2012;72:305–313.
- [20] Chang J, An YUK, Sur GILSOO. Poly (lactic acid) Nanocomposites with Various Organoclays . I . Thermomechanical Properties , Morphology , and Gas Permeability * 2002:94–103.
- [21] Alison C. Fowlks RND. The effect of maleated polylactic acid (PLA) as an interfacial modifier in PLA-Talc composites. *J ofAppliedPolymer Sci* 2010;118:2810–2820.
- [22] Sung Hun Ryu. Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization , mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites. *Chem Eng J* 2014;244:552–560.
- [23] Scaffaro R. Effect of kind and content of organo-modified clay on properties of PET nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2011;122:384–392.
- [24] Vaia RA. Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules* 1997;30:8000–9.
- [25] Pluta M. Plasticized polylactide/clay nanocomposites. I. The role of filler content and its surface organo-modification on the physico-chemical properties. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2006;44:299–311.
- [26] Chen J-H. Preparation and characterization of nanocomposite of maleated poly(butylene adipate-co-terephthalate) with organoclay. *Mater Sci Eng C* 2015;46:301–308.
- [27] Mishra J. properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer. *Polymer (Guildf)* 2005;46:1995–2002.
- [28] Nyambo C. Effect of Maleated Compatibilizer on Performance of PLA / Wheat Straw-Based Green Composites. *Macromol Mater Eng* 2011;296:710–718.

- [29] Nam BU. Evaluations of PP-g-GMA and PP-g-HEMA as a compatibilizer for polypropylene/clay nanocomposites. *Polym Bull* 2010;65:837–847.
- [30] Park HM. Effect of Compatibilizer on Nanostructure of the Biodegradable Cellulose Acetate/Organoclay Nanocomposites. *Macromolecules* 2004;37:9076–9082.
- [31] Wang Y. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. *Compos Part B Eng* 2004;35:111–124.
- [32] Wang Y. Preparation and characterization of maleated polylactide-functionalized graphite oxide nanocomposites. *J Polym Res* 2014;334:3–14.
- [33] Orozco VH. Preparation and Characterization of Poly (Lactic Acid) - g-Maleic Anhydride p Starch Blends. *Macromol Symp* 2009;277:69–80.
- [34] Fordiani F. Structural Changes Evidenced by Rheology in PP g MA Nanocomposites During Oxidative Ageing. *J of Applied Polymer Sci* 2009;114:4011–4019.
- [35] Hedayati A. Study on Dispersion and Intercalation of Organoclay in PP and PP- g -MA Matrices. *Polym Compos* 2009:1718–1731.
- [36] Cerezo FT. Morphology , Thermal Stability , and Mechanical Behavior of [Poly (propylene) -grafted Maleic Anhydride] -Layered Expanded Graphite Oxide Composites. *Macromol Mater Eng* 2007;292:155–168.

Chapitre I :

Les nanocomposites à matrice biodégradable

CHAPITRE I : LES NANOCOMPOSITES A MATRICE BIODEGRADABLE

I. INTRODUCTION

Ces dernières années, les polymères biodégradables ont attiré beaucoup d'attention, aussi bien dans le secteur industriel que dans le domaine de la recherche scientifique. Ils constituent une bonne alternative en vue de remplacer les polymères synthétiques classiques non dégradables, par des matériaux capables de se dégrader après leur utilisation sans aboutir à une augmentation de la teneur en CO₂ atmosphérique [1]. Grâce à leurs propriétés de biodégradabilité, ces polymères pourraient constituer une solution aux problèmes environnementaux engendrés par les importants tonnages de déchets plastiques [2].

Evidemment, il n'est pas question de remplacer tous les produits pétrochimiques, mais l'utilisation de produits dérivés de l'agrochimie contribuera à prolonger l'existence des ressources fossiles (préserver les matières brutes fossiles) pour les générations à venir, en accord avec le développement durable.

Cependant, pour répondre à des cahiers des charges industriels, certaines propriétés de ces polymères doivent être améliorées. Ces améliorations peuvent être obtenues en incorporant des nanocharges telles que des argiles lamellaires (montmorillonites organomodifiées), des nanotubes de carbone (NTC), du graphène...etc.

II. GENERALITES SUR LES POLYMERES BIODEGRADABLES

II. 1. Définition

Les polymères biodégradables appartiennent à une science qui a pris son essor dans les années 60. Ils comportent des groupements hydrolysables telles que les fonctions amide, ester, anhydride, urée, uréthane, acétal ou encore ortho-ester. Ces groupements sont à l'origine des propriétés de décomposition rapide dans l'environnement, vu leur forte sensibilité à la dégradation enzymatique des microorganismes ou bien simplement à l'hydrolyse chimique (**figure 1**). Les macromolécules sont alors converties en CO₂, CH₄, H₂O, biomasse, engrais et autres substances naturelles [3].

Parmi les polymères biodégradables issus de sources renouvelables utilisés jusqu'à présent pour la préparation des nanocomposites, on peut citer le polyacide lactique (PLA), le poly (3-hydroxy butyrate) (PHB) et ses copolymères, l'amidon thermoplastique, la cellulose,...[4].

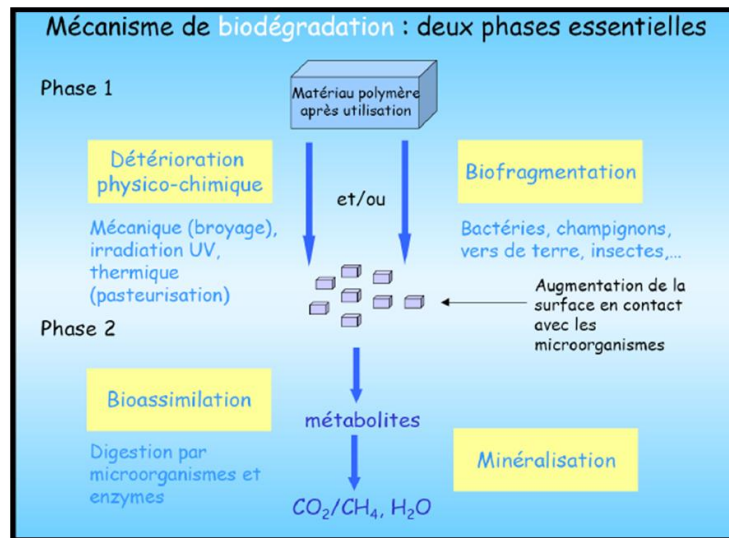


Figure 1 : Mécanisme de biodégradation des polymères [5]

II. 2. Production des polymères biodégradables

Avec une production mondiale appelée à exploser lors de la prochaine décennie, les bioplastiques montent en puissance aussi bien en remplacement des polymères existants qu'en création de nouveaux matériaux pour apporter de nouvelles propriétés.

La **figure 2** montre la capacité mondiale de production des plastiques bio-sourcés en 2010 et les perspectives d'évolution de cette capacité de production en 2015. Le diagramme montre que l'Amérique du Sud est le premier pôle industriel ayant la capacité de production des plastiques bio-sourcés en 2010, suivie par l'Amérique du Nord et l'Europe.

Quant aux perspectives d'évolution de cette capacité en 2015, on voit clairement que 50% de la production est dominée par L'Asie et l'Amérique du Nord. Cependant, on remarque la chute de la capacité de la production de l'Europe et de l'Amérique du Sud.

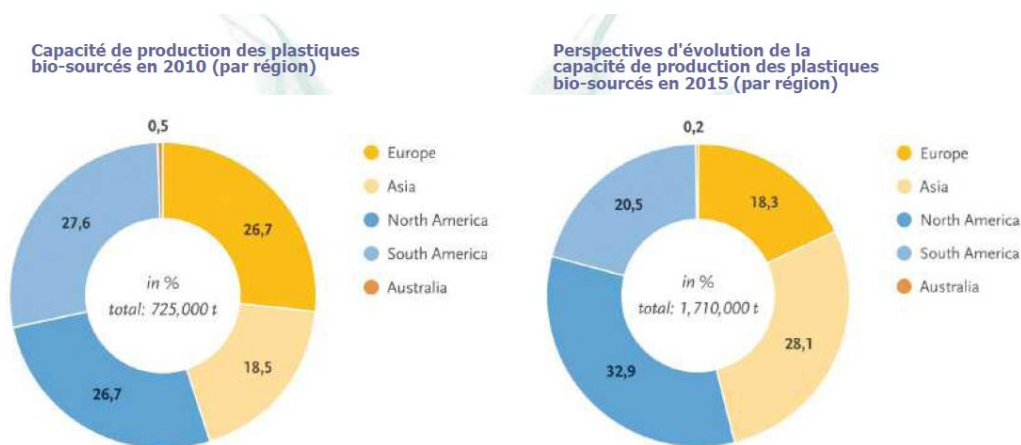


Figure 2 : Capacité de production des plastiques bio-sourcés en 2010 et ses perspectives d'évolution en 2015 (par région)[6]

L'Amérique du Nord est la plus consommatrice des matériaux bioplastiques dans le monde. Leur consommation croît à un rythme de 10 à 20 % par année, suivie par l'Europe comme illustrée sur la **figure 3**.

Le marché de l'emballage domine très largement le marché des plastiques biodégradables. Il devrait atteindre environ 2 milliards € en 2016 pour 787 millions € en 2011 avec une croissance de 20,5% sur cette période [7].

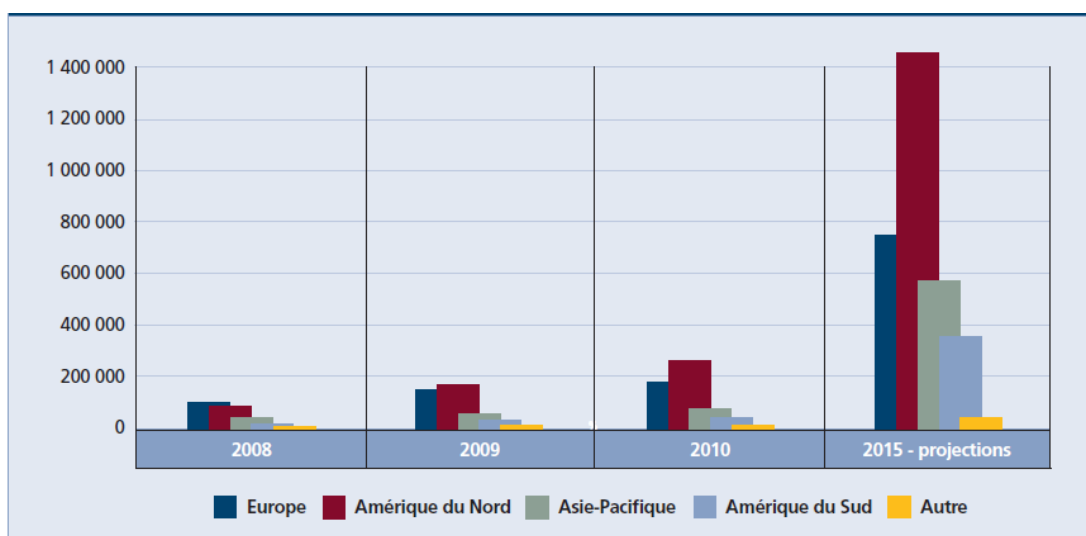


Figure 3 : Utilisation des bioplastiques dans le monde, 2008-2015 (tonnes métriques)[8]

II. 3. Classification et application des polymères biodégradables

D'après Averous [9], les polymères biodégradables peuvent être classés en deux groupes suivant leur origine (naturelle ou synthétique) et en plusieurs sous-groupes suivant la méthode de synthèse ou le motif de répétition (**figure 4**).

Parmi les polymères biodégradables, nous pouvons distinguer deux grandes familles : les polymères biodégradables d'origine fossile et les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables.

II. 3. 1. Polymères biodégradables issus de ressources fossiles

De nombreux polymères biodégradables peuvent être obtenus à partir de ressources fossiles, notamment la poly(ϵ -caprolactone) (PCL), le carbonate de polyester (PEC) et d'autres polyesters aliphatiques et des copolyesters aliphatiques et aromatiques.

II. 3. 2. Polymères biodégradables issus de ressources renouvelables

Les polymères issus de ressources renouvelables ne sont pas forcément biodégradables. Ce n'est pas la source de la matière première qui détermine si un matériau est biodégradable ou non mais sa structure chimique. Les polymères biodégradables issus de ressources renouvelables peuvent être classés en trois catégories:

- les polymères d'origine bactérienne comme les lipides de type acide gras tels que les polyhydroxyalcanoates (PHA);
- les polymères issus directement des ressources végétales, tels que les polysaccharides, les lipides, les protéines et les dérivés phénoliques.
- les polymères dont seuls les monomères sont issus de la biomasse, tels que les polymères dérivés des acides lactiques: le poly acide lactique.

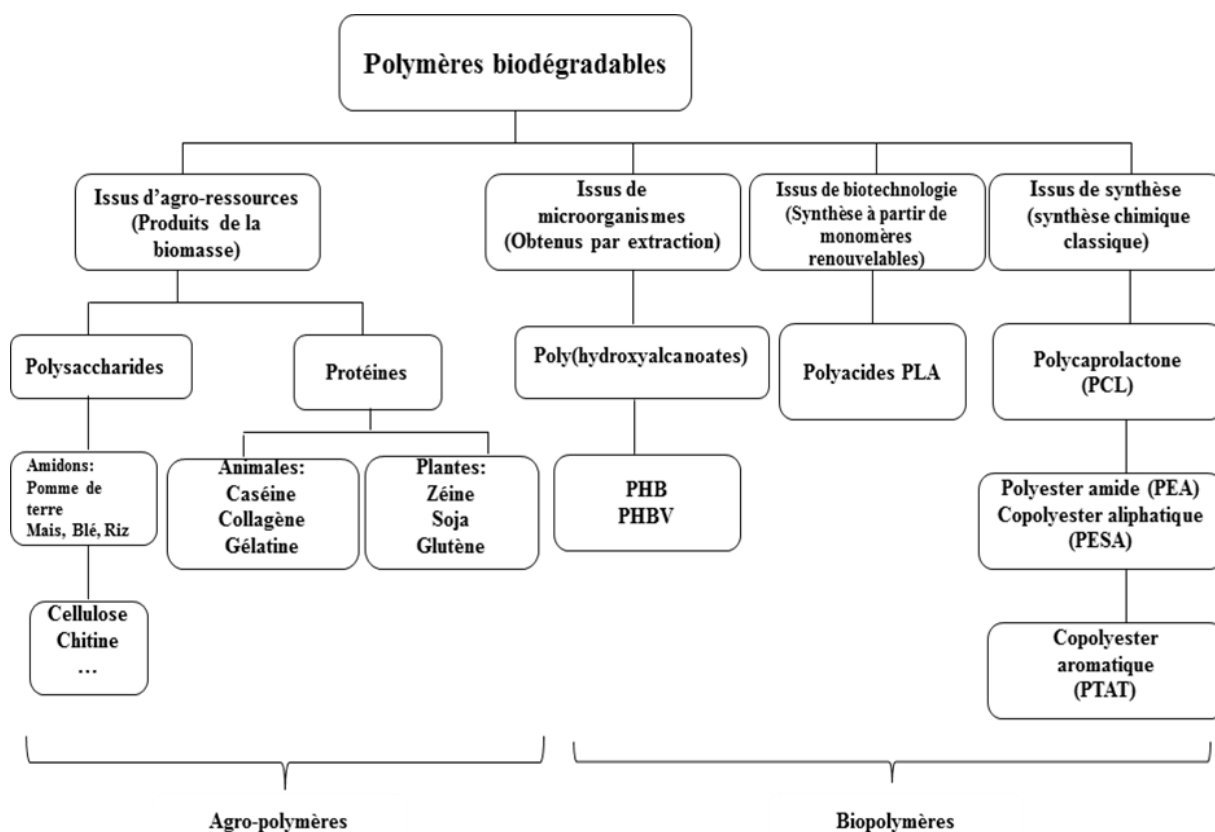


Figure 4 : Classification des polymères biodégradables [9]

De par leur structure chimique, les polymères biodégradables présentent des propriétés particulières et intéressantes pour des applications bien spécifiques en industrie plastique.

Le **tableau I** rassemble les propriétés spécifiques de quelques polymères biodégradables et les applications attendues [3].

Tableau I : Propriétés spécifiques des biopolymères et les applications attendues[3]

Biopolymères	Propriétés particulières	Applications ciblées
Polymères à base d'amidon	Antistatiques, anti-condensations, toucher naturel	Emballages et sacs
Polymères à base de cellulose	Transparences, antistatiques	Emballages
Polymères à base de protéine	Comestibles, grandes diversités chimiques des acides aminés, perméabilité sélective aux gaz	Galénique, emballages alimentaire
Polymères à base d'huile	Siccativités	Peinture, vernis
Polymères de synthèse à base d'acide lactique	Anti-condensations, brillances, anti-bactériens	Emballages, textiles
Polyesters bactériens, (Poly hydroxyalcanoates)	Propriétés piézoélectriques, anti-oxydants, insolubilité dans l'eau	Médical, matériau ostéosynthétique, emballage rigide
Caoutchouc naturel	Élastomère	Vulcanisation

Les polymères naturels tels que l'alginate, la cellulose, l'amidon et la lignine sont abondants, peu chers, faciles à manœuvrer, et surtout non toxiques et biodégradables présentant ainsi une compatibilité avec l'environnement. Par conséquent, leur utilisation en tant que films de paillage et en tant que systèmes à libération contrôlée des pesticides est un domaine qui a suscité un grand intérêt ces dernières années. En effet, de nombreuses procédures de préparation de formulations à libération contrôlée ont été mises au point [3,10]. La libération contrôlée est généralement obtenue soit en enrobant les engrais dans un polymère, soit le polymère lui-même sert à la fois de matrice et de source de nutriments [11].

En agriculture marine, les biopolymères sont employés pour confectionner les cordes et les filets de pêche. Ces biopolymères sont aussi utilisés dans le traitement des eaux polluées dans le cas de la chitine et du chitosan.

Le poly acide lactique (PLA), le polyhydroxyalcanoate (PHA) et le polyglycolide (PGA) présentent un intérêt tout particulier dans la famille des polymères biodégradables, de

par qu'ils possèdent de plus des propriétés de biocompatibilité. Ils peuvent être largement utilisés dans le domaine biomédical en tant que biomatériaux (fils de suture, peaux artificielles, implants,...) ou dans la préparation de systèmes permettant la libération contrôlée de principes actifs [12].

Parmi ces polyesters aliphatiques, on trouve le poly acide lactique qui fera l'objet de notre étude.

II. 4. Le poly acide lactique

Le poly acide lactique (PLA) appartient à la famille des polyesters aliphatiques hydrolysables. C'est un thermoplastique biodégradable. Sa première tentative de synthèse fut réalisée en 1932 par Carothers en produisant des PLA de faibles masses molaires [13], alors que la synthèse des PLA de hautes masses molaires n'apparaîtront qu'en 1954 [12].

Le monomère permettant la synthèse du poly acide lactique existe sous deux formes stéréoisomères: l'acide L-lactique et l'acide D-lactique (**figure 5**) [12]. Selon la proportion des formes L et D, la structure du polymère est différente. Un PLA à plus de 93 % de la forme L présente une structure semi-cristalline tandis qu'un PLA contenant entre 50 et 93 % de forme L possède une structure amorphe [9]. Suivant la composition du PLA, ses propriétés mécaniques varient.



Figure 5 : Isomères optiques de l'acide lactique

L'acide lactique peut être polymérisé par deux méthodes chimiques (**figure 6**) [14].

- La polycondensation directe qui conduit à des polymères de faibles masses molaires (oligomères).
- L'ouverture du cycle dilactonique du lactide, dimère cyclique d'acide lactique qui conduit à des polyesters de masses molaires élevées.

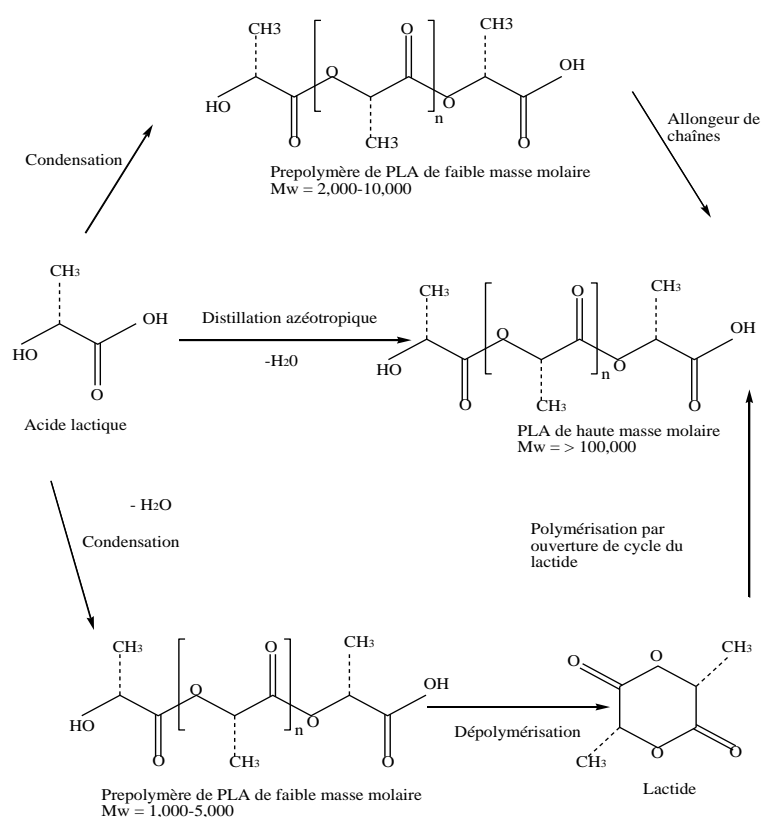


Figure 6 : Synthèse de poly acide lactique (PLA) [15]

II. 4. 1. Propriétés et application du PLA

L'intérêt principal du PLA demeure dans la disponibilité et le coût faible de l'acide lactique. Il est fabriqué par différentes compagnies sous différentes appellations (**tableau II**), comme par exemple le PLA NatureWorks® produit par Cargill Dow LLC.

Tableau II : Compagnies de production et noms commerciaux du PLA

	Nom Commercial	Société
Poly acide lactique (PLA)	Nature works	Cargill (USA)
	Eco Plastic	Toyota (Japon)
	Lacty	Shimadzu (Japon)
	Trofan	Treofan (Pays Bas)
	Lacea	Mitsui Chemicals (Japon)
	CPLA	Dainippon Ink Chemicals (Japon)
	PLA	Purac (Pays Bas)
	Ecoloju	Mitsubishi (Japon)
	Biomer L	Biomer (Allemagne)

Les propriétés mécaniques de base du PLA sont similaires à celles du polystyrène (PS) et du poly téréphtalate d'éthylène (PET). Les propriétés les plus remarquables du PLA sont la résistance à l'élongation, la résistance aux produits gras, d'excellentes propriétés barrières aux arômes, une bonne scellabilité à chaud et une bonne imprimabilité [12].

Ses propriétés de biocompatibilité et de biorésorbabilité associées à sa biodégradabilité et sa résistance mécanique sont très importantes pour assurer les fonctions attendues dans le domaine médical et de l'emballage (**tableau III**).

Tableau III : Applications médicales et en emballage du poly acide lactique

Application médicales du PLLA	Fixation orthopédique, attache, vis et broche, ligament et tendon artificiels, matrice de régénération de tissu, galénique.
Applications en emballage du PLA	Raviers et pots, bouteilles d'eau et de lait, gobelets jetables, divers emballages alimentaires, fenêtres transparentes d'emballage de pain, blisters, etc.

II. 4. 2. Fonctionnalisation du poly acide lactique

L'anhydride maléique (AM) est un monomère polaire souvent utilisé pour améliorer la polarité de certains polymères apolaires [17,18]. Il est l'un des compatibilisants réactifs le plus répandu en raison de sa bonne réactivité chimique, sa basse toxicité et son bas potentiel à se polymériser sous les conditions de greffage des radicaux libres [19].

Le plus souvent, la réaction de greffage d'anhydride maléique s'effectue en solution ou par voie fondue:

- En solution: Le polymère est dissout dans un solvant à chaud, comme le toluène ou le xylène. Un taux faible d'amorceur radicalaire et d'anhydride maléique sont ajoutés à la solution. Une fois la réaction achevée, le polymère est précipité dans l'eau et les résidus de solvant et d'anhydride maléique n'ayant pas réagi sont extraits.
- Par voie fondue: Le polymère, l'anhydride maléique et l'amorceur radicalaire sont introduits dans l'extrudeuse. Cette insertion peut être simultanée ou dissociée [20]. L'intérêt d'une insertion dissociée est de permettre une bonne homogénéisation du polymère et de l'anhydride maléique ou bien du polymère et de l'amorceur radicalaire avant l'incorporation du troisième réactif [21].

Dans le but de caractériser les espèces greffées, il est nécessaire d'éliminer les molécules résiduelles d'anhydride maléique n'ayant pas réagi. Pour cela, différentes méthodes de purifications sont développées, à savoir [20,22]:

- Solubilisation dans le xylène et précipitation dans l'acétone: le polymère greffé est solubilisé à reflux dans le xylène à 130°C pendant 1 heure. Le polymère est ensuite précipité dans l'acétone à 45°C. Enfin, le mélange est filtré, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et enfin filtré sous vide. Le produit obtenu est séché dans une étuve pour évaporer le solvant.
- Extraction dans un Soxhlet avec l'acétone: le polymère greffé est placé dans un Soxhlet pour l'extraction de l'anhydride maléique avec de l'acétone pendant 20h. Le produit obtenu est ensuite séché dans une étuve.
- Traitement thermique à 130°C : le polymère greffé est étuvé à 130°C pendant 24h.

Il existe plusieurs méthodes pour caractériser qualitativement et quantitativement le greffage, comme [23]:

- Le titrage chimique : cette technique utilisée pour déterminer le taux réel d'anhydride maléique greffé sur le polymère en fonction du taux initial d'anhydride maléique et d'amorceur.
- La spectrométrie infrarouge: cette technique est employée pour mettre en évidence la réaction de greffage de l'anhydride maléique sur le polymère.

III. LES NANOCHARGES

Le nanocomposite se réfère à une nouvelle classe de matériaux composés de deux phases dont l'une (généralement la nanoparticule) est de dimensions nanométriques dans la seconde phase (généralement la matrice). La combinaison de ces deux phases est recherchée de façon à conduire à une synergie des propriétés qui ne pouvaient pas être induites individuellement. Cet effet est attendu par la taille nanométrique des objets et de la distance entre nanoparticules (nano-objets) proche de la dimension d'une macromolécule.

On peut distinguer trois types de nanocharges suivant leur facteur de forme [24]:

- Les nanocharges isodimensionnelles lorsque les trois dimensions sont nanométriques comme les nanoparticules de silice sphérique.
- Les nanocharges tubulaires lorsque deux dimensions sont nanométriques comme les nanotubes de carbone.
- Les nanocharges lamellaires lorsqu'une dimension est nanométrique comme les argiles plaquettaires et le graphène.

Dans cette présente étude, notre choix s'est porté sur les nanocharges lamellaires de type montmorillonite, classiquement utilisées dans les nanocomposites polymère/argile et le graphène, l'un des plus fascinants matériaux qui soit à l'étude actuellement et qui ouvre la porte à de nombreuses révolutions technologiques et scientifiques.

III. 1. Les argiles lamellaires

III. 1. 1. Les montmorillonites naturelles (MMT)

La montmorillonite naturelle appartient à la famille des phyllosilicates 2:1, minéraux alumino-silicatés, formés de particules dont les unités de base sont des feuillets infinis bi-dimensionnels. La structure cristallographique de la montmorillonite a été établie en 1933 par Hofmann et al. [25] et améliorée ensuite par Marshall [26] et Hendricks [27].

La montmorillonite présente une structure en feuillets constitués chacun par deux couches de sites tétraédriques $[\text{SiO}_3]$ séparées par une couche de sites octaédriques occupés par des atomes d'aluminium (**figure 7**). La composition nominale de la montmorillonite est de $[\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33}(\text{Na}_{0.33})]\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ [28]. Chaque feuillet individuel possède une épaisseur d'environ 1 nm et une longueur variant de 500 nm à 0,1 μm , ce qui lui confère un facteur de forme très élevé. L'empilement des feuillets forme des structures appelées tactoïdes. Les feuillets sont alors séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace interfeuillets d (d -spacing), régie par les forces de Van der Waals [29].

Lorsque le niveau d'exfoliation est atteint, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante ($\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$).

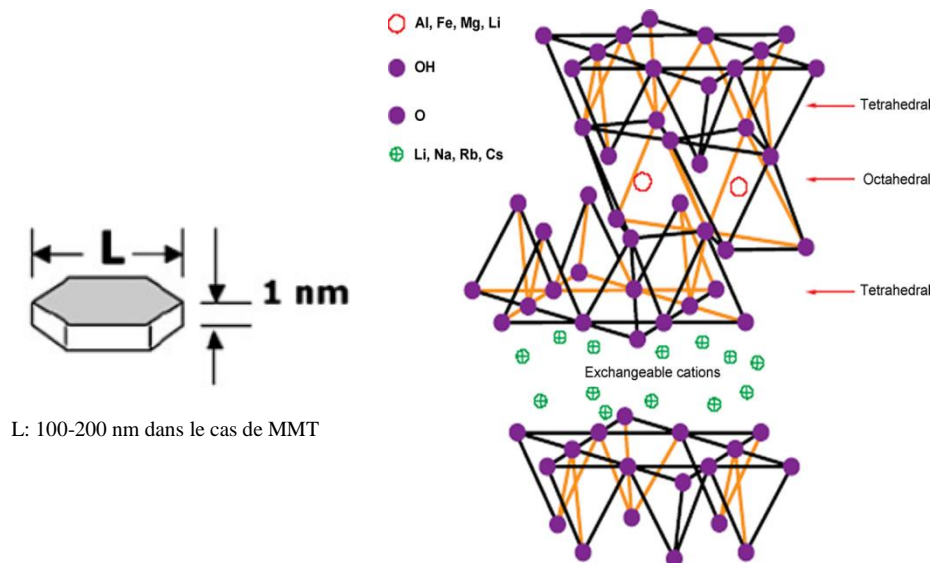


Figure 7 : Structure cristallographique en feuillets de la montmorillonite [30]

III. 1. 2. Les montmorillonites organophiles (OMMT)

Les montmorillonites organophiles sont des montmorillonites naturelles modifiées par un procédé, appelé "organomodification". Il consiste à les modifier de façon à abaisser leur énergie de surface et réduire les interactions entre ces plaquettes, donc à améliorer la mouillabilité et la compatibilité de la charge avec la matrice lors de l'élaboration des nanocomposites à matrice polymère. Les cations inorganiques (Na^+ ou Ca^{2+}) dans l'espace interfeuillet sont échangés par des tensioactifs (appelés organomodifiants) qui sont des cations porteurs de chaînes alkyles, généralement de type alkylammonium ou alkylphosphonium (**figure 8**). Cet échange cationique est la méthode de modification des phyllosilicates la plus répandue. Elle se fait en milieu aqueux car le gonflement de l'argile facilite l'insertion des ions alkylammonium ou alkylphosphonium au sein des galeries interfoliaires. Le nombre total de cations échangeables, correspondant également au nombre de sites négatifs dans les feuillet de montmorillonite, est appelé "capacité d'échange cationique" (CEC) et s'exprime en milliéquivalent par 100 g d'argile (meq/100 g).

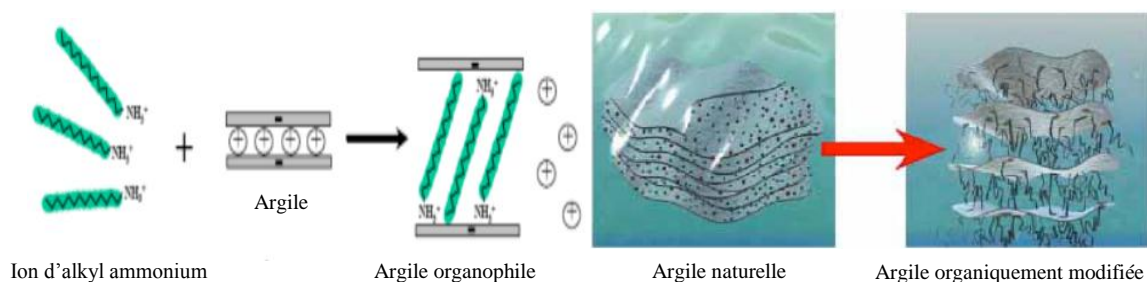


Figure 8 : Modification chimique d'une argile [31]

III. 2. Le graphène

Le carbone est le 15^{ème} élément naturel le plus présent sur terre. Il se présente sous de nombreuses formes allotropiques dont la plus anciennement connue est le graphite, utilisé comme mine de crayon dès le 16^{ème} siècle. La structure atomique lamellaire du graphite lui confère un caractère friable qui permet de l'utiliser pour écrire. Cette structure est constituée d'un empilement de plans d'atomes de carbones, faiblement liés entre eux. Par contre, au sein d'un plan, les atomes de carbone forment des liaisons covalentes robustes [32].

Le graphène est un nanomatériau de carbone avec une structure en feuillets à deux dimensions (2D), composé d'atomes de carbone hybridés sp². Il vient compléter la famille des formes allotropiques du carbone, à laquelle manquait la forme bidimensionnelle. Le graphène

est la brique élémentaire à partir de laquelle sont formées toutes les autres allotropies du carbone graphitique à différentes dimensionnalités. Certaines variétés sont connues depuis très longtemps comme le graphite alors que d'autres ont été découvertes plus récemment comme les nanotubes ou les fullerènes (**figure 9**).

Le graphite est constitué de feuillets de graphène empilés les uns sur les autres et séparés par une distance de 3,4 Å. Le fullerène peut être envisagé d'être obtenu en enveloppant une section de feuillet de graphène. Les nanotubes de carbone (NTC) et les nanorubans peuvent être réalisés respectivement par l'enroulement et le découpage des feuilles de graphène.

La première méthode indiquée pour la production de nano feuillets de graphène fut réalisée en 1970 [33]. L'isolement, l'identification et la caractérisation de simples couches autonomes de graphène ont été réalisés en 2004 par Novoselov qui lui a valu le prix Nobel de physique en 2010 [34].

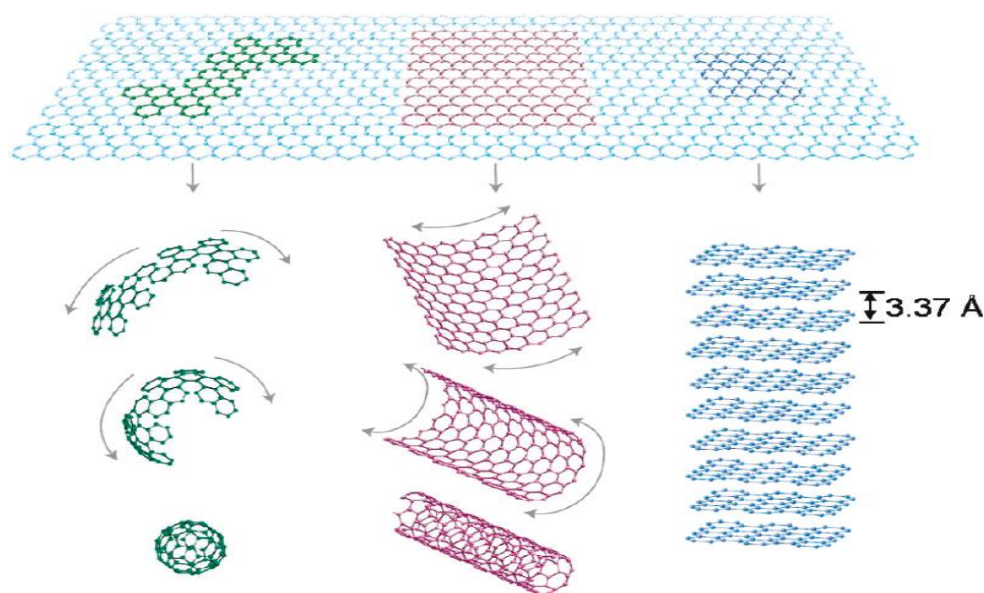


Figure 9 : Le graphène, le module de toutes les formes graphitiques, peut être enveloppé pour former les fullerènes 0-D, roulé pour former les nanotubes 1-D, et empilé pour former le graphite 3-D [35]

III. 2. 1. Oxyde de graphite et oxyde de graphène

Les méthodes les plus prometteuses pour la production des nanofeuillets de graphène en grande quantité sont basées sur l'exfoliation et la réduction de l'oxyde de graphite (OG).

L'oxyde de graphite est composé d'empilement de feuilles d'oxyde de graphène, dont l'espace entre ces dernières est entre 6 et 10 Å [35]. Il a été préparé pour la première fois en 1859, par Brodie et al [36]. Des années plus tard, il a également été produit par des méthodes alternatives développées par Staudenmaier [37] ou Hummer [38] dans lesquelles le graphite est oxydé en utilisant les oxydants forts tels que KMnO_4 , KClO_3 et NaNO_2 en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) ou de son mélange avec de l'acide nitrique (HNO_3).

La structure précise de l'oxyde de graphène reste encore un sujet de débat ayant fait l'objet d'études théoriques et expérimentales. Le model de Lerf Klinowski [39] est la meilleure description de la structure de l'oxyde de graphite qui le décrit comme des « îles » aromatiques primitives séparées par des chaînes aliphatiques contenant des groupements hydroxyles et époxydes et des doubles liaisons carbone-carbone (**figure 10a**). Récemment, Gao et al. [40] ont étudié la structure de l'oxyde de graphite en utilisant la résonance magnétique nucléaire du carbone (RMN C^{13}). Les auteurs ont montré qu'en plus des groupements époxydes et hydroxyles présents dans l'oxyde de graphène, ce dernier contient des cétones, des cycles lactol à 6 chaînons et des groupements alcool tertiaire (**figure 10b**).

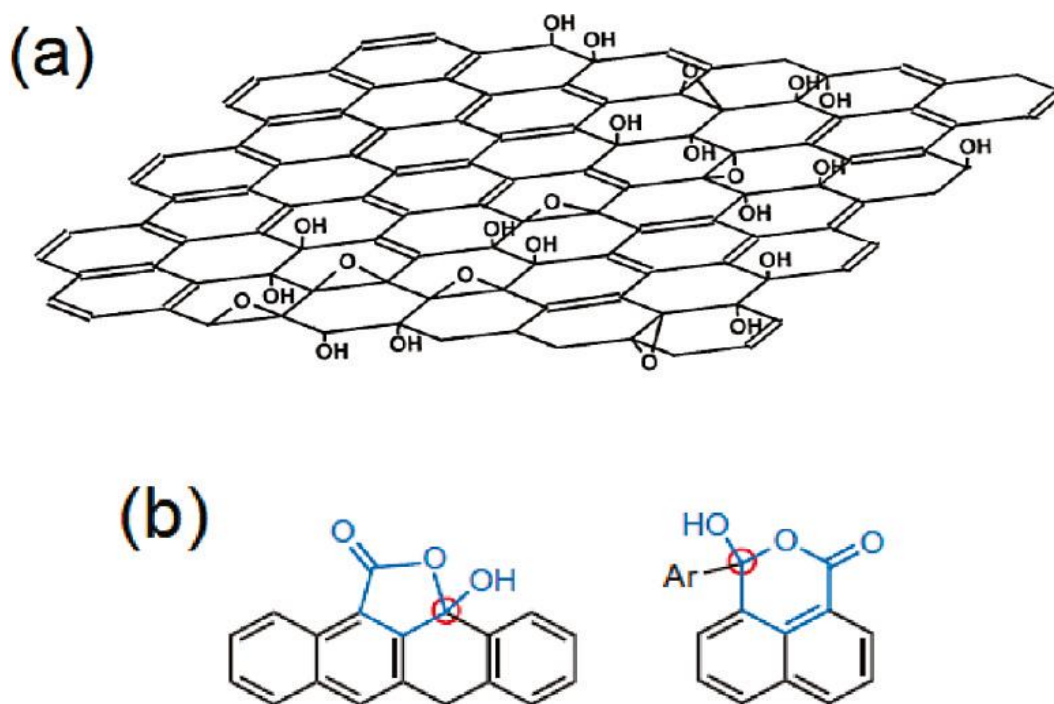


Figure 10: La structure d'oxyde de graphite : (a) les îles aromatiques séparées par des régions aliphatiques d'oxyde de graphite contenant les carbones comme décrit par le modèle de Lerf - de Klinowski [39]; (b) des groupes de cétone 6 et 5 de cycle aromatique [40]

Paredes et al.[41] ont étudié la dispersion de l'oxyde de graphite sous ultra-sonification à 0,5mg/ml dans l'eau et dans différents solvants organiques (**figure 11**), à savoir:

- L'acétone
- Le méthanol
- L'éthanol
- Le 1-propanol
- L'éthylène-glycol
- Le sulfoxyde diméthylque (DMSO)
- Le N, N - diméthylformamide (DMF)
- Le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)
- La pyridine
- Le tétrahydrofurane (THF)
- Le dichlorométhane, le o - xylène
- Le n – hexane.

Après trois semaines de dispersion, ils ont montré par une analyse par UV-visible que l'oxyde de graphène a été exfolié en formant une dispersion stable dans les solvants polaires aprotiques tels que l'eau, le N,N-diméthylformamide (DMF), le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), le tétrahydrofurane (THF) et l'éthylène-glycol (EG), comme le montre la figure 11 ci-dessous.

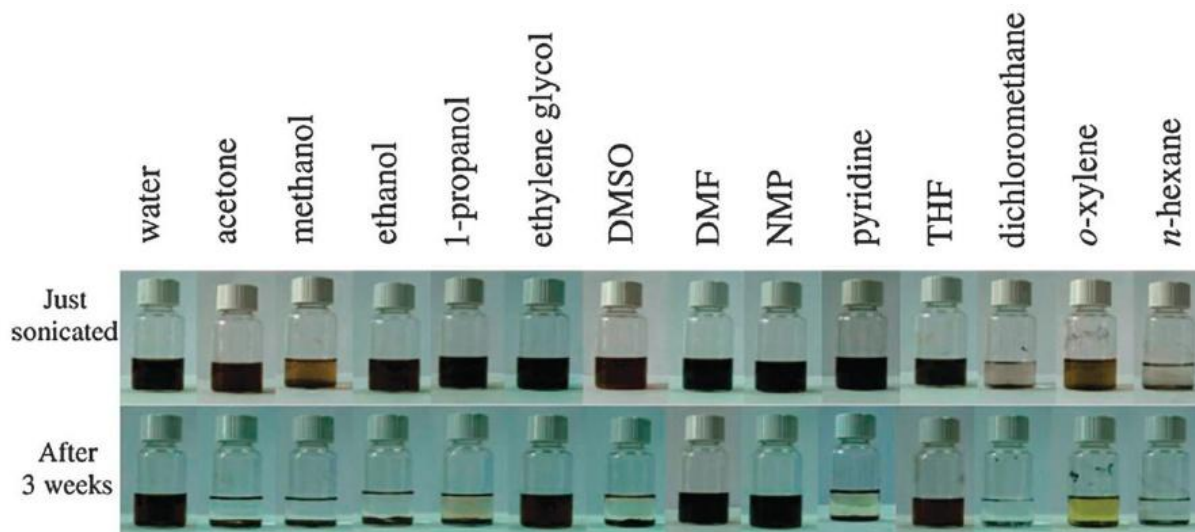


Figure 11 : Photographies des suspensions, obtenues par un traitement de sonification (1h), des nanofeuillets d'oxyde graphène dans l'eau et 13 solvants organiques. Les images en haute sont des images prises juste après la sonification et celles en bas sont prises 3 semaines après la sonification[41]

La stabilité de la dispersion indique la formation des monocouches d'oxyde de graphène avec une dimension latérale de quelques centaines de nanomètres à quelques micromètres [41].

III. 2. 2. Synthèse du graphène

La synthèse du graphène a connu un développement remarquable depuis 2004 à ce jour, en cherchant un procédé adéquat qui répond au développement technologique et aux exigences économiques. Il est synthétisé par une variété de méthodes telles que :

- Le dépôt chimique en phase vapeur (DCV) [42]
- La conversion chimique [43]
- La réduction du monoxyde de carbone (CO) [44]
- La décompression de nanotubes de carbone [45]
- La séparation/exfoliation de graphite ou de dérivés de graphite (l'oxyde de graphite (OG) ou graphite fluorure [46].

En général, ces méthodes sont adaptées à la production à grande échelle requise pour les applications des polymères nanocomposites. Les principales méthodes sont décrites ci-dessous.

III.2.2.1. Exfoliation mécanique :

Elle a été utilisée pour la première fois par Novoselov et al. en 2004 [47], pour produire du graphène de haute qualité. Cependant, la basse productivité, la petite taille des flocons et le temps consommé lors de la préparation ne répondent pas aux besoins d'expérience au laboratoire.

III.2.2.2. Dépôt chimique en phase vapeur :

Un défi a été relevé afin d'orienter le graphène obtenu par la méthode de Hummer. À cet effet, des méthodes diverses ont été développées. Parmi elles, on peut citer comme exemple le dépôt chimique en phase vapeur (DCV) d'une source gazeuse de carbone sur des substrats métalliques [48]. Après la croissance, le graphène peut être facilement transféré sur un substrat arbitraire en utilisant un polymère. La croissance du graphène par la DCV utilise comme source de carbone les hydrocarbures gazeux à des températures élevées, tels que le méthane et l'éthylène à 1000°C et l'acétylène à 650°C [49].

Par exemple, Huang et al. [55] ont étudié la synthèse des films de graphène sur des feuilles de nickel par le dépôt thermochimique en phase vapeur. Ils ont montré que la présence d'un débit de H₂ mène à la production des feuilles de graphène de haute qualité.

Liu et al. [50] ont étudié le dépôt chimique de graphène en phase vapeur sur un substrat de silicium qui se compose d'un film de nickel de 500 nm d'épaisseur, déposé sur le substrat de SiO₂/Si dans un vaporisateur faisceau-électron. Les auteurs ont optimisé les trois

paramètres clés de la croissance de graphène par DCV qui produisent des mono-couches de graphène d'environ $100 \mu\text{m}^2$ et qui sont: la température de croissance, le temps et la vitesse de refroidissement.

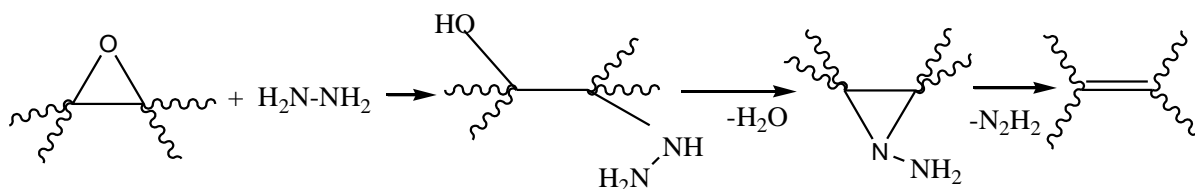
Quelques tentatives récentes de la croissance du graphène avec des précurseurs liquides sont apparues. Guermoune et al. ont étudié la croissance de dépôt chimique en phase vapeur du graphène sur des plaques de cuivre (Cu) en utilisant des alcools aliphatiques (méthanol, éthanol, et 1-propanol) comme sources de carbone [51]. Les résultats de la spectroscopie Raman et les photographies MEB du graphène cultivé par l'alcool indiquent la formation du graphène de grande surface et de haute qualité.

Cependant, l'inconvénient majeur d'un point de vue économique de la croissance du graphène avec des précurseurs liquides est la température élevée de synthèse. Pour résoudre ce problème, Xiaochu et al. ont développé une méthode simple de croissance de graphène à basse température, basée sur le principe de DCV sur plaque de cuivre (Cu), en utilisant l'hexa chlorobenzène (HCB) comme source de carbone [52], où le cuivre agit non seulement en tant que substrat catalytique mais également en tant que réducteur qui réagit avec le HCB et forme un produit C6 (unité de base de l'auto-assemblage du graphène).

III.2.2.3. Exfoliation et réduction chimique d'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène peut être exfolié dans des solvants polaires aprotiques sous l'action des composés organiques tels que l'isocyanate [53], l'octadecylamine [54] ou par un traitement avec des agents tensio-actifs (surfactants). Ces suspensions peuvent être employées pour la production des polymères composites. Cependant, la basse conductivité électrique et la faible stabilité thermique d'oxyde de graphène limitent leurs applications.

La structure colloïdale de l'oxyde de graphène peut être réduite chimiquement, en utilisant l'hydrazine [53], la diméthylhydrazine, le sodium borohydrure suivi de l'hydrazine et l'hydroquinone [55]. Par exemple, afin de dégager la fonction époxyde de l'oxyde de graphène en utilisant l'hydrazine comme agent réducteur sous vide, l'hydrazine (N_2H_4) attaque le carbone de l'époxyde, puis la bande C-C tourne pour rompre le groupe ($-\text{H}_2\text{NNH}_2$) d'hydrazine attaché au côté opposé de l'oxygène. Le transfert d'un atome d'hydrogène du groupe hydrazine à l'oxygène de l'époxyde forme un hydrazino alcool. Enfin un autre hydrogène se transfère à partir du groupe hydrazino ($-\text{HNNH}_2$) au groupe hydroxyle ($-\text{OH}$). Ceci donne une molécule d'eau (H_2O), un diazène cis ($\text{N}_2\text{H}_2\text{cis}$) et le produit désoxygéné [56], comme le montre le mécanisme ci-dessous proposé par Stankovich et al.[53].



La réduction chimique de l'oxyde de graphène fournit un chemin efficace pour la production des feuilles de graphène réduites chimiquement (GRC). La nature dangereuse et le coût des produits chimiques utilisés dans la réduction peuvent limiter son application. Afin de palier à ce problème, Kuila et al., ont proposé un mécanisme économique et environnemental basé sur la réduction d'oxyde de graphène en utilisant la racine de la carotte sous l'action des micro-organismes endophytes [57].

III.2.2.4. Exfoliation et réduction thermique d'oxyde de graphène

La réduction thermique de l'oxyde de graphène peut être produite par un chauffage rapide d'oxyde de graphène séché dans un environnement inerte à haute température. Le chauffage d'oxyde de graphène dans un environnement inerte à 1000°C pendant 30s, conduit à sa réduction et son exfoliation, produisant les feuilles de graphène réduites thermiquement (GRT).

L'exfoliation a lieu lorsque la pression générée par le gaz carbonique (CO_2) augmente en raison de la décomposition des sites époxydes et hydroxyles d'OG et qui dépasse les forces de Van der Waals. Environ 30% de perte de poids est associée à la décomposition des groupements à base d'oxygène et à l'évaporation d'eau.

L'exfoliation conduit à un volume d'expansion de 100 à 300%, produisant des feuilles de GRT de densité très basse. En raison des défauts structuraux causés par la perte de CO_2 , 80% des feuilles de GRT sont des monocouches avec une taille moyenne d'environ 500 nm [58]. L'avantage de cette méthode est sa capacité à produire des feuilles de graphène chimiquement modifiées sans la nécessité d'une dispersion dans un solvant. Le rapport C/O est d'environ 10/1 pour les feuilles de GTR et de 2/1 pour l'OG [58]. Les feuillets de graphène possèdent une grande surface spécifique théorique de 2630 m^2/g [59]. Ils peuvent être bien dispersés dans des solvants organiques tels que le N, N-diméthylformamide (DMF) et le tétrahydrofurane (THF).

III. 2. 3. Techniques de caractérisation du graphène

Il est important de vérifier l'oxydation du graphite, l'exfoliation et la réduction d'oxyde de graphène, la formation de la monocouche de graphène en faisant appel à diverses techniques de caractérisation.

III.2.3.1. Nombre et taille des couches

Plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre afin de démontrer l'intercalation du graphite et la dimension de la feuille de graphène. On peut citer la microscopie à force atomique (AFM) qui offre des mesures fiables des dimensions de la plaque de graphène, le Brunauer-Emmett-Teller (BET) qui permet d'évaluer la surface spécifique (SBET) qui indique une bonne exfoliation des feuillets de graphène lorsqu'elle est élevée, la microscopie électronique à transmission à haute-résolution (METHR) qui identifie les liaisons atomiques sur des feuilles fonctionnalisées (C-OH, C-O-C) et les défauts atomistiques; elle confirme également l'existence d'îles aliphatiques contenant de l'oxygène lié au carbone.

III.2.3.2. Identification de la modification chimique

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Par exemple l'analyse par IRTF d'oxyde de graphène a permis d'identifier les groupements fonctionnels suivants: groupements hydroxyles O-H (vibration d'élongation à environ 3420 cm^{-1}), groupements carbonyles C=O (vibration de valence situées entre 1720 et 1740 cm^{-1}), des doubles liaisons C=C (vibrations d'élongation situées entre 1590 et 1620 cm^{-1} correspondant aux atomes de carbone hybridés sp^2 et non oxydés), et enfin des groupements C-O (vibration d'élongation aux alentours de 1250 cm^{-1}) [60].

La spectroscopie photo électronique des rayons X (SPX) permet de quantifier la quantité d'oxygène sur la surface et également d'identifier les types de liaisons carbone-oxygène. Le décalage chimique dans le spectre de SPX peut être évident pour l'existence de C—O, C=O, O—C=O dans l'oxyde de graphite et de ses dérivés [53,61]. Le fort degré d'oxydation de l'oxyde de graphite a également été confirmé par SPX dont le rapport atomique C/O=99 pour le graphite primitif et C/O=2.3 pour l'oxyde de graphite [41] .

La résonance magnétique nucléaire du C^{13} (RMN du C^{13}) peut être, à son tour, la méthode la plus directe pour faire la distinction entre les groupements fonctionnels contenant l'atome d'oxygène (C-OH, C=O,...) [40,62].

III.2.3.3. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman peut être utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative de systèmes inorganiques, organiques et biochimiques.

Kuila et al.[63] ont présenté les spectres Raman (**figure 12**) de l'oxyde de graphite (OG), de l'oxyde de graphite chimiquement réduit (CR-GO) et du nanocomposite poly aniline/graphène (PMG1). Le spectre de l'oxyde de graphite présente deux bandes d'absorption D à 1344 cm^{-1} et G à 1589 cm^{-1} . La bande G attribuée aux vibrations de valence des atomes de carbone sp^2 est décalée à 1583 cm^{-1} dans le spectre de CR-GO et à 1575 cm^{-1} dans le spectre du composite PMG1. La bande D est décalée à 1336 cm^{-1} dans l' CR-GO et à 1320 cm^{-1} dans le PMG1. Le rapport des deux intensités maximales (D/G) dans l'CR-GO est de 1,08, plus élevé que celui de l'oxyde de graphite pur qui est de 0,91. Ce rapport est attribué au déplacement partiel de l'oxygène et de la conversion des atomes de carbone sp^2 d'oxyde de graphite aux atomes de carbone sp^3 de graphène. Dans le cas du nanocomposite PMG1, le rapport d'intensité a été augmenté à 1,14, ce qui indique la présence d'atomes de carbone hybridés sp^3 au sein du réseau de carbones hybridés sp^2 du graphène. D'après Hu et al.[64], ce résultat peut être dû à la création de certains défauts structuraux tels que les défauts topologiques produits simultanément pendant la polymérisation et pendant le procédé de réduction.

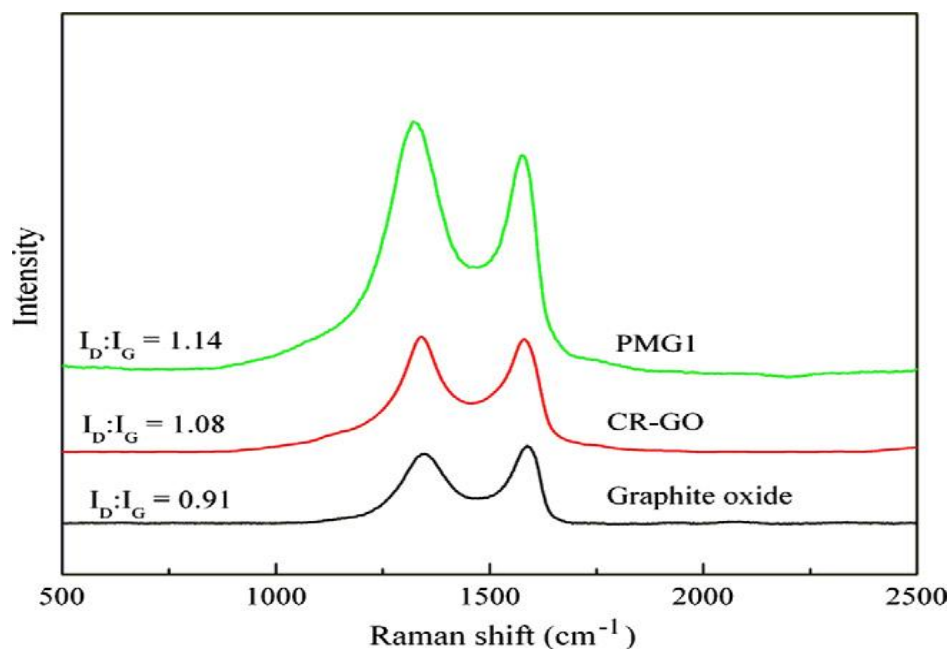


Figure 12: spectre Raman d'OG, d'OG-CR et de PMG

III.2.3.4. Stabilité thermique

Lors de l'analyse d'oxyde de graphite par thermogravimétrie, Paredes et al. ont noté une perte de masse principale (30%) autour 200°C qui correspond à la décomposition de l'oxygène labile de groupements fonctionnels présentant dans le matériau. Une perte de 15% au-dessous de 100°C attribuée au déplacement de l'eau adsorbée et une perte de masse plus lente et régulière (20%) au-dessus de 300°C, qui peut être accordée au déplacement des fonctionnalités plus stables de l'oxygène [41], dont ils ont confirmé les résultats trouvés en littérature [53].

IV. LES NANOBIOCOMPOSITES

La nanotechnologie est reconnue comme l'une des directions les plus prometteuses du développement technologique pour le 21^{ème} siècle. Dans le domaine des matériaux, le développement de nanocomposites céramiques et polymères est une activité de recherche multidisciplinaire en pleine émergence.

Les nanocomposites à matrice polymère ont connu un engouement scientifique très important au cours des dernières années. La raison principale est que quelques pourcents de nano-renforts (< 5%) finement dispersés permettent d'obtenir des propriétés mécaniques identiques à celles d'un polymère chargé de 20 à 30% en masse de renfort conventionnel [69].

Un composite est un matériau constitué de plusieurs composants et qui possède des propriétés qu'aucun des constituants ne posséderait seul. Plus particulièrement, on appelle nanocomposite, un système hétérophasé composé d'une phase dont l'une des dimensions au moins est nanométrique. Idéalement, dans ce type de système, la composition et la structure du matériau varient à l'échelle du nanomètre. Toutefois, le terme nanocomposite couvre un ensemble plus vaste de matériaux [70].

Les "nano-biocomposites" sont des systèmes multiphasés et hybrides constitués d'une matrice biopolymère (polymère biodégradable et/ou biocompatible) dans laquelle sont dispersées des charges de taille nanométrique.

IV. 1. Les voies de synthèse des nanocomposites

Trois principales voies d'élaboration des nanocomposites sont citées dans la littérature à savoir la voie fondue, le mélange en solution et la voie in-situ [71].

IV. 1. 1. Intercalation par voie solvant

Ce mode de préparation consiste à mélanger le polymère ainsi que l'argile dans un solvant commun, pour ensuite l'éliminer [72]. Afin d'optimiser cette méthode, il est nécessaire d'utiliser un solvant pouvant à la fois gonfler l'argile et qui soit aussi un bon solvant du polymère. L'avantage de cette technique est la possibilité d'obtenir des structures intercalées avec des polymères ayant une très faible polarité. Le principal inconvénient de cette méthode est la forte quantité de solvant qui doit être utilisée.

IV. 1. 2. Intercalation par voie fondue

Les travaux de Vaia et al. ont montré que les chaînes de polymère peuvent diffuser à l'état fondu entre les feuillets d'argile [73]. Le mélange à l'état fondu consiste donc à simplement mélanger le polymère à l'état fondu avec la nanocharge. C'est le principe de synthèse des nanocomposites qui intéresse le plus les industriels. Cette technique ne nécessite pas de solvant et elle utilise des machines courantes de mise en œuvre (extrudeuses et mélangeurs). Elle est potentiellement moins onéreuse, plus propre et moins contraignante.

IV. 1. 3. Intercalation par polymérisation in-situ

Cette méthode fut la première ayant permis d'obtenir des nanocomposites à charge lamellaire au sein du centre de recherche de Toyota en 1993 [74], qui consiste à mélanger la

charge au monomère en présence d'un amorceur. Les monomères peuvent alors s'insérer facilement entre les feuillets de l'argile, en raison de leur petite taille. La polymérisation est réalisée par un amorceur radicalaire ou un rayonnement γ .

IV. 2. Les nanobiocomposites à base d'argiles lamellaires

Au cours de la dernière décennie, les nanocomposites à base de silicates lamellaires ont suscité un grand intérêt aussi bien dans le domaine de la recherche académique que dans l'industrie, grâce à leurs caractéristiques intrinsèques exceptionnelles, facteur de forme, surface spécifique, etc. Ces dernières ont une influence capitale sur certaines propriétés des nanocomposites telles que les propriétés thermiques [24], mécaniques [75] et électriques[76].

Trois types de nanocomposites peuvent être obtenus lors de l'incorporation d'une argile dans une matrice polymère (**figure 13**):

- Microcomposite classique: caractérisé par la faible compatibilité entre la matrice et la charge, par conséquent les chaînes de polymères ne pénètrent pas dans l'espace inter-feuillets et les feuilles d'argile restent empilées sous forme de particules microniques. Dans ce cas-là, les propriétés du nanocomposite restent proches de celles du polymère pur [77].
- Nanocomposite intercalé: si des macromolécules parviennent à s'insérer entre les feuillets de l'argile et qu'une augmentation de l'espace inter-feuillets est mesurée, on obtient un nanocomposite intercalé dont les propriétés sont généralement améliorées par rapport à celles de la matrice vierge [78].
- Nanocomposite exfolié: c'est la morphologie la plus recherchée. Si les feuillets de l'argile sont complètement délaminés les uns des autres et dispersés de manière homogène dans la matrice polymère, les interactions polymère - argile sont favorables ; on parle alors d'une structure exfoliée dont la surface spécifique augmente considérablement et dont les propriétés sont nettement améliorées. Les deux structures (exfoliée et intercalée) peuvent coexister au sein d'un même nanocomposite [71].

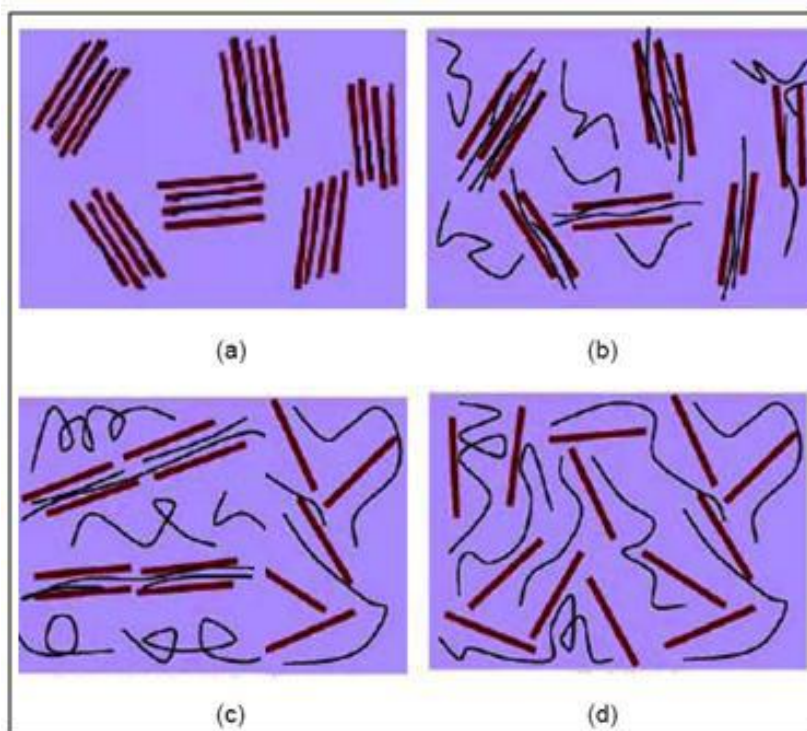


Figure 13: Structures des nanocomposites polymère/argile (a) agglomérée, (b) intercalée, (c) intercalée et exfoliée (d) exfoliée[79]

Par conséquent, plusieurs tentatives ont été effectuées pour atteindre l'état d'exfoliation dans les nanobiocomposites.

Plus récemment, Ogata et al. [80] ont préparé des mélanges PLA/montmorillonite modifiée par la dissolution du polymère dans le chloroforme, en présence de la montmorillonite modifiée par le chlorure de distéaryl diméthyl ammonium (CDMA). Les propriétés thermiques ont montré que la montmorillonite modifiée joue le rôle d'agent nucléant et les résultats de traction mécanique ont montré que le module de Young du composite augmente avec l'addition d'une faible quantité d'argile.

Sinha Ray et al. [81] ont utilisé la technique de l'intercalation à l'état fondu pour la préparation des nanocomposites intercalés PLA/silicates. La montmorillonite modifiée avec l'octadécyl ammonium (C18mmt) et le PLA ont été extrudés à l'état fondu en utilisant une extrudeuse double vis à 190°C pour obtenir des extrudats de PLA. Des nanocomposites chargés avec de petites quantités d'oligo (ϵ -caprolactone) (ϵ -PCL) comme agent compatibilisant ont été préparés afin d'étudier l'effet de l' ϵ -PCL sur la morphologie et les propriétés du PLA nanocomposite. L'incorporation d'une petite quantité du compatibilisant dans le nanocomposite PLA/C18mmt conduit à une meilleure dispersion de la nanocharge au

sein de la matrice PLA et par conséquent l'obtention de meilleurs propriétés rhéologiques et barrières des nanocomposites compatibilisés.

Dans une autre étude, Sinha Ray et al. [82] ont préparé une série de nanocomposites PLA avec différents taux d'organo-silicate modifiée avec le cation triméthyl octadecylammonium ($C^{3}C18$ -mmt). Tous les nanocomposites préparés ont montré l'amélioration des propriétés mécaniques, barrières et de la biodégradabilité du PLA.

Henrist et al. [83] ont rapporté la préparation des nanocomposites à l'état fondu, à base du PLA plastifié avec 20% de polyéthylène glycol (PEG 1000) à différents taux de montmorillonite organo-modifiée ou non modifiée. Le nanocomposite à base de la montmorillonite modifiée avec le cation alkylammonium bis-(2-hydroxyethyl) methyl (hydrogenated tallow alkyl) (C30B) montre une meilleure stabilité thermique. Les résultats d'analyse par diffraction des rayons X (DRX) ont montré l'existence d'une réelle compétition entre le PEG 1000 et le PLA pour l'intercalation dans l'espace interfoliaire de l'argile.

Pour comprendre l'effet de l'argile modifiée sur la structure et les propriétés des nanocomposites, Chang et al.[84] ont préparé des nanocomposites à base de PLA et de trois différentes montmorillonites modifiées, Hexadecylamine–montmorillonite (C16–MMT), dodecyltrimethyl ammonium bromide–montmorillonite (DTA-MMT), et Cloisite[®] 25A (C25A), via la méthode d'intercalation en solution. Les différents résultats observés dépendent à la fois du type de montmorillonite et du taux de charge dans la matrice. Les meilleures propriétés mécaniques et barrières à l'oxygène ont été enregistrées pour le nanocomposite contenant entre 8 et 10% en masse de la C16–MMT.

De nombreux auteurs ont étudié la dispersion des argiles dans les polymères par la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à transmission (MET) et / ou la rhéologie [85–89].

Rhim et al. [88] ont préparé des nanocomposites à base du PLA et des deux Cloistes[®] 20A et 30B. Les résultats de DRX montrent l'augmentation de la distance interfoliaire de 2,4 à 3,2 nm pour la C20A et de 1,9 à 3,1 nm pour la C30B, en raison de l'intercalation des chaînes de polymère entre les feuillets de l'argile. Molinaro et al. [85] ont montré également

une meilleure dispersion de la C30B dans la matrice PLA, par rapport à la C10A, la C20A et la C93A, ce qui peut s'expliquer par la différence de polarité entre les argiles.

IV. 3. Les nanobiocomposites à base de graphène

Les nanocomposites à base de graphène peuvent être également obtenus par la polymérisation in situ, l'intercalation en solution et par voie fondue. Cette dernière est la méthode la plus économique pour la dispersion des nanoparticules dans les polymères. Cependant, l'instabilité thermique de certains graphènes modifiés limite son application.

En 2006, Kotov et al. [90] ont rapporté que le graphène en tant que charge appropriée dans les matrices polymères est meilleure que les nanotubes de carbone et d'autres nanocharges conventionnelles. Cependant, le degré de dispersion du graphène pur est très faible dans les matrices polymères. Le graphène à surface modifiée se disperse plus facilement dans le polymère organique. La fonctionnalité organique dans le graphène modifié le rend plus compatible avec la matrice organique. La dispersion du graphène dans un polymère dépend du type de modification de la charge, de la technique de préparation du nanocomposite et de la présence des groupements polaires dans la matrice ou dans la charge [91].

En 2010, Cao et al. [92] ont préparé le nanocomposite poly acide lactique/graphène organiquement dispersible par la méthode de lyophilisation. Les auteurs ont enregistré une dispersion homogène des nanofeuillets de graphène au sein du PLA et une amélioration de ses propriétés mécaniques et thermiques.

Le nanocomposite PLA/graphène préparé en solution par Li et al [93], en présence de 1% en masse de graphène, a montré une amélioration de la stabilité thermique et une augmentation de 39% de la résistance en traction.

L'effet de l'oxyde de graphène et des nanofeuillets de graphène sur les propriétés mécaniques et barrières à l'oxygène et à l'azote dans du PLA a été rapporté par Pinto et al.[94]. La quantité de la nanocharge utilisée est comprise entre 0,2 et 1% en masse. Les nanocomposites ont été préparés par le mélange en solution, deux types de films nanocomposites ont été obtenus selon le mode de séchage : des films plastifiés avec des quantités résiduelles du solvant (séchés à température ambiante pendant 7 jours) et d'autres non plastifiés (séchés sous vide à l'étuve pendant 4 jours). Une augmentation des propriétés

mécaniques a été enregistrée pour les deux types de films. Pour les films de nanocomposites plastifiés, le module de Young a été augmenté de 100% et pour ceux non plastifiés d'environ 85%. Pour les deux nanocharges étudiées, les meilleures performances mécaniques et barrières ont été enregistrées pour 0,4% en masse de nanocharge.

IV. 3. 1. Propriétés rhéologiques

Le module élastique (G') aux basses fréquences peut donner des informations très pertinentes sur la qualité de dispersion des nanofeuillets de graphène à l'intérieur de la matrice polymère. Cependant, le développement d'un plateau linéaire au niveau de G' à faibles fréquences est une indication sur le seuil de percolation rhéologique qui est relié à la formation d'un réseau interconnecté des nanofeuillets de graphène [65,66]. Un exemple est illustré sur la **figure 14** pour des nanocomposites à base de PLA et de graphène [65]. Le seuil de percolation, déterminé à partir de ces mesures, peut être utilisé pour quantifier approximativement la dispersion et le niveau d'interaction entre les nanofeuillets et les chaînes du polymère [67,68]. Les mêmes observations peuvent être fournies par la mesure de la viscosité complexe des systèmes nanocomposites polymères.

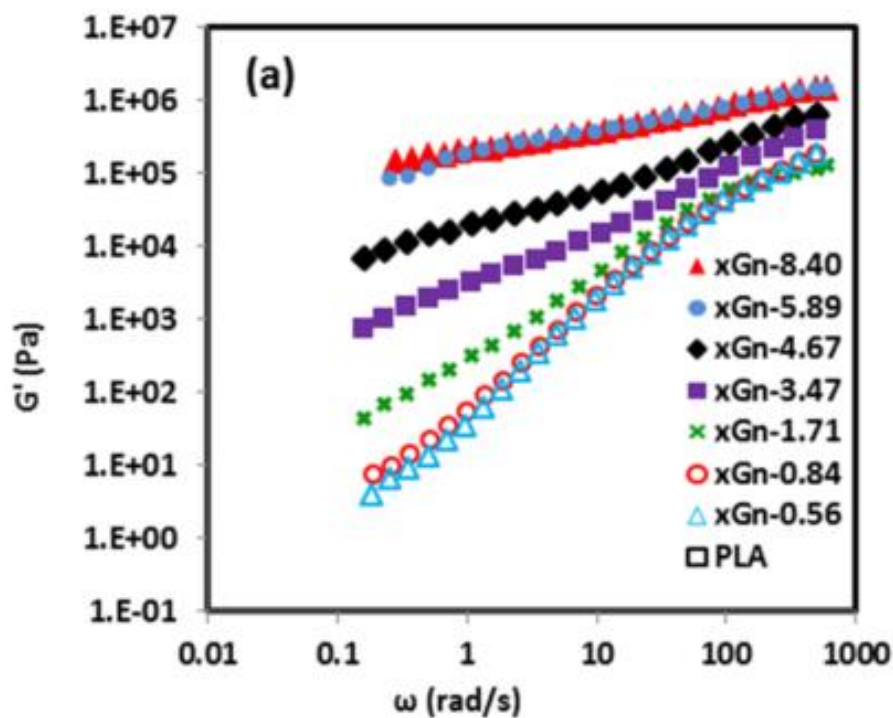


Figure 14: Le module élastique (G') en fonction de la fréquence pour des nanocomposites de PLA avec graphène [65]

IV. 3. 2. Stabilité thermique

L'amélioration de la stabilité thermique des matrices polymères est un avantage très espéré des renforts à base de graphène. La température de dégradation thermique caractérisée par le taux de perte de poids maximum dans la thermogravimétrie, augmente de 10 à 100°C pour un pourcentage massique <10% de graphène dans le polystyrène PS, le poly (vinyl alcool) PVA et le poly méthyl méthacrylate PMMA [63,95]. Comme il a été montré par Kuila et al. [63], la dispersion homogène des couches rigides du graphène dans le polymère empêche le mouvement des segments des chaînes du PMMA dans le nanocomposite PMMA/graphène et augmente la température de transition vitreuse de 103 à 115°C.

La décomposition des composites à base de graphène est sensiblement plus lente que celle des polymères purs, ce qui est attribué à la mobilité restreinte des chaînes de polymère près de la surface du graphène, qui empêche l'émission des petites molécules gazeuses thermiquement dégradées. La dégradation thermique des nanocomposites PMMA/graphène est beaucoup plus lente que celle observée avec le PMMA pur.

IV. 3. 3. Conductivité électrique

Les feuilles de graphène présentent des propriétés électroniques exceptionnelles, elles rendent les polymères électriquement conducteurs grâce à leur électron de transfert [96]. Par exemple, la conductivité électrique du nanocomposite PMMA/graphène est de 1,5 S.m⁻¹, alors que celle du PMMA pur est de l'ordre de 10⁻¹⁴ S.m⁻¹[63]

IV. 3. 4. Conductivité thermique

L'amélioration de la conductivité thermique des nanocomposites employant le graphène a été démontrée dans la littérature [97,98]. Par exemple, Fang et al.[99] ont enregistré une augmentation de la conductivité thermique de film de polystyrène chargé avec 2% en masse de polystyrène-greffé graphène de 0,158 W.m⁻¹.K⁻¹ à 0,413 W.m⁻¹.K⁻¹.

IV. 3. 5. Propriétés mécaniques

Sans défaut, le graphène est le matériau le plus rigide, il possède un module de Young de 1 TPa jamais signalé dans la nature et aussi une excellente résistance intrinsèque d'environ 130 GPa [100]. Son incorporation dans une matrice polymère peut donner des améliorations très significatives du module de Young et de la résistance à la traction de la matrice vierge [66,78,101–104]. Il a été démontré que le graphène a un avantage supérieur comme renfort

mécanique en comparaison avec les autres renforts à base de carbone [104–106]. L'introduction de 0,2% en masse de nanofeuillets de graphène (NFG) dans la matrice PLA mène à une augmentation de 26% de la résistance en traction, et une augmentation de 18% du module de Young [92]. En effet, les propriétés mécaniques présentent un intérêt très important dans les applications industrielles, comme dans le domaine de l'automobile ou de l'aéronautique.

IV. 3. 6. Perméabilité aux gaz

Les feuillets de graphène sont imperméables à toutes les molécules de gaz. Par conséquent, leur incorporation peut réduire la perméabilité des polymères composites aux différents gaz [107]. Il a été montré que le composite polystyrène/graphène est plus imperméable à l'oxygène que le composite polystyrène/montmorillonite possédant le même pourcentage de la charge[108].

À ce jour, plusieurs travaux ont été menés sur l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites polymère/graphène. Tandis qu'il existe peu de travaux sur les nanocomposites PLA/graphène et aucune étude sur le nanocomposite PLA/graphène en présence de PLAGMA comme compatibilisant.

Pour cela, nous nous sommes intéressés dans notre étude expérimentale aux nanobiocomposites PLA/graphène et PLA/oxyde de graphène en présence d'anhydride maléique.

V. CONCLUSION

Les biopolymères émergents sur le marché sont aujourd'hui ceux à base d'amidon et d'acide lactique (PLA), avec un développement important au niveau des recherches tant pour l'amélioration de leurs propriétés que l'effort de diminution de leur coût [3].

La bibliographie concernant les nanocomposites à matrice biodégradable est très abondante. Les clefs de la réussite des nanocomposites sont la dispersion des charges et le contrôle des interactions polymère/particules.

L'utilisation des argiles lamellaires telles que les phyllosilicates en faible concentration permet d'améliorer énormément les propriétés des matrices polymères. L'émergence de

nouveaux matériaux et principalement le graphène pourraient faire de l'ombre aux phyllosilicates. Toutefois, le point faible du graphène reste le coût élevé de sa production.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Elphine R. Les (bio) polymères biodégradables: l'enjeu de demain? *Chimie Nouvelle* 2004;86:66–75.
- [2] Wang Q. A Survey of Biodegradable Plastics in the US. *バイオプラジャーナル* 2010;36:18–23.
- [3] Rabetafika HN. Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique. *Biotechnol Agron Soc Environ* 2006;10:185–196.
- [4] Mohanty A. Effect of process engineering on the performance of natural fiber reinforced cellulose acetate biocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2004;35:363–370.
- [5] Soulestin J. Les matériaux polymères issus de ressources renouvelables. *École Des Mines de Douai* 2009:8.
- [6] Bastioli C. Les bioplastiques. 2007.
- [7] Lumaret J-C. RéInvente le cycle de vie des Plastiques. *Lettre Aux Actionnaires N°1* 2014;33:3.
- [8] L'évolution de la bioéconomie. *Financement Agricole Canada* 2012;1:11.
- [9] Avérous L. Biodegradable Polymers. Chapter 2, 2012, p. 15–16.
- [10] Connick WJ. Controlled Release of the Herbicides 2, 4 - ~ and Dichlobenil from Alginate Gels. *Journal of Applied Polymer Science* 1982;27:3341–3348.
- [11] Collin G. Libération contrôlée : quand les polymères font preuve d' intelligence. *Chimist et Innovation* 2010;25.
- [12] Gupta B. Poly (lactic acid) fiber: an overview. *Progress in Polymer Science* 2007;32:455–482.
- [13] Carothers WH. Studies of polymerization and ring formation.x. the reversible polymerization of six-membered cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society* 1932;54:761–772.
- [14] Vink E. Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production. *Polymer Degradation and Stability* 2003;80:403–419.
- [15] Lunt J. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability* 1998;3910:145–152.
- [16] Saliha Chaoui. Elaboration et caractérisation de nanocomposite à matrice polymère: Approche expérimentale. 2006.
- [17] Wang Y. Melt processing of polypropylene/clay nanocomposites modified with maleated polypropylene compatibilizers. *Composites Part B: Engineering* 2004;35:111–124.
- [18] Mishra J. properties of a thermoplastic polyolefin (TPO)/organoclay nanocomposite with reference to the effect of maleic anhydride modified polypropylene as a compatibilizer. *Polymer* 2005;46:1995–2002.
- [19] Raquez J. Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions. *Macromol Materials and Engineering* 2008;293:447–470.
- [20] Bettini SH. Evaluation of methods used for analysing maleic anhydride grafted onto polypropylene by reactive processing. *Polymer Testing* 2000;19:3–15.
- [21] Hwang S. Grafting of maleic anhydride on poly (L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties. *Polymer Testing* 2012;31:333–344.
- [22] Shi D. Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: mechanism of melt grafting. *Polymer* 2001;42:5549–5557.
- [23] Carlson D. Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* 1999;72:477–485.
- [24] Van NTT. Elaboration de mousses nanocomposites Polystyrène/silicates lamellaires en milieu supercritique. 2007.
- [25] Bergaya F. History and perspectives of clay science. 2001.
- [26] Loiseau A. Elaboration et caractérisation de Nanocomposites modèles Laponite/Polyoxyde d'éthylène. 2006.
- [27] Hendricks SB. Lattice Structure of Clay Minerals and Some Properties of Clays. *J Geol* 1942;50:276–290.
- [28] Sivathanan J. Preparation of Clay-dye pigment and its dispersion in polymers. 2007.
- [29] Zanetti M. Polymer layered silicate nanocomposites. *Macromol Mater Eng* 2000;279:1–9.
- [30] Nguyen Q. Preparation of Polymer–Clay Nanocomposites and Their Properties. *Advances in Polymer Technology* 2006;25:270–285.

- [31] Fischer H. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering: C* 2003;23:763–772.
- [32] Albert G. Transport mésoscopique dans des nanostructures hybrides. 2011.
- [33] Eizenberg M. Carbon monolayer phase condensation on Ni (111). *Surface Science* 1979;82:228–236.
- [34] Chen G. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique. *Carbon* 2004;42:753–759.
- [35] Kim H. Graphene/polymer nanocomposites. *Macromolecules* 2010;43:6515–6530.
- [36] Brodie BC. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 1859;149:249–259.
- [37] Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitslure. *Ber Dtsch Chem Ges* 1898;31:1481–1487.
- [38] Hummers JWS. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 1958;80:1339–1339.
- [39] He H. A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters* 1998;287:53–56.
- [40] Gao W. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chemistry* 2009;1:403–408.
- [41] Paredes J. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir* 2008;24:10560–10564.
- [42] Wang X. Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene using CVD. *Chem Vap Deposition* 2009;15:53–56.
- [43] Carissan Y. Growing graphene sheets from reactions with methyl radicals: A quantum chemical study. *Chem Phys Chem* 2006;7:1770–1778.
- [44] Kim C. Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide. *Carbon* 2009;47:1605–1612.
- [45] Jiao L. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* 2009;458:877–780.
- [46] Worsley KA. Soluble graphene derived from graphite fluoride. *Chemical Physics Letters* 2007;445:51–56.
- [47] Novoselov K. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 2004;306:666–669.
- [48] Li X. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science* 2009;324:1312–14.
- [49] Nandamuri G. Chemical vapor deposition of graphene films. *Nanotechnology* 2010;21:1–4.
- [50] Liu W. Chemical vapor deposition of large area few layer graphene on Si catalyzed with nickel films. *Thin Solid Films* 2010;S18:S128–S132.
- [51] Guermoune A. Chemical vapor deposition synthesis of graphene on copper with methanol, ethanol, and propanol precursors. *Carbon* 2011;49:4204–4210.
- [52] Gan X. A simple method to synthesize graphene at 633K by dechlorination of hexachlorobenzene on Cu foils. *Carbon* 2012;50:306–310.
- [53] Stankovich S. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007;45:1558–1565.
- [54] Wang G. Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets. *Carbon* 2009;47:1359–1364.
- [55] Wang G. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J Phys Chem C* 2008;112:8192–8195.
- [56] Gao X. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010;114:832–842.
- [57] Kuila T. A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root. *Carbon* 2012;50:914–921.
- [58] McAllister M. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem Mater* 2007;19:4396–43404.
- [59] Eigler S. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide — Challenges for Synthetic Chemists *Angewandte. Angew Chem Int Ed* 2014;53:7720–7738.
- [60] Marcano D. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 2010;4:4806–4814.
- [61] Stankovich S. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate). *Journal of Materials Chemistry* 2006;16:155–158.
- [62] Szabo T. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chem Mater* 2006;18:2740–2749.
- [63] Kuila T. Characterization and properties of in situ emulsion polymerized poly (methyl methacrylate)/graphene nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 2011;42:1856–1861.

- [64] Hu H. Preparation and properties of graphene nanosheets–polystyrene nanocomposites via in situ emulsion polymerization. *Chemical Physics Letters* 2010;484:247–253.
- [65] Sabzi M. Graphene nanoplatelets as polylactic acid modifier: Linear rheological behavior and electrical conductivity. *J Mater Chem A* 2013;1:8253–8261.
- [66] Achaby M El. Mechanical , Thermal , and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing. *Polymer Composites* 2012;33:733–744.
- [67] Kim H. Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites. *Polymer* 2009;50:3797–3809.
- [68] Kim H. Morphology and Properties of Polyester / Exfoliated Graphite Nanocomposites. *Macromolecules* 2008, 2008;41:3317–3327.
- [69] Peurton F. Nanocomposites à matrice thermoplastique et renforts plaquettaires: relations élaboration-structure-propriétés. 2008.
- [70] Stéphane Bizet. Nanomatériaux hybrides organique/inorganique par copolymérisation de polysilsesquioxanes polyédriques (POSSTM) avec des monomères. 2004.
- [71] Pavlidou S. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 2008;33:1119–1198.
- [72] Yano K. Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry* 1993;31:2493–2498.
- [73] Vaia RA. Polymer Melt Intercalation in Organically-Modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment. *Macromolecules* 1997;30:8000–8009.
- [74] Kawasumi M. The discovery of polymer-clay hybrids. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 2004;42:819–824.
- [75] Arimitsu usuki. Interaction of Nylon 6-Clay Surface and Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science* 1995;55:119–123.
- [76] Lv S. A novel method for preparation of exfoliated UV-curable polymer/clay nanocomposites. *European Polymer Journal* 2008;44:1613–1619.
- [77] Alexandre M. Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation , properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering* 2000;28:1–63.
- [78] Nobuo Ogata. Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly(l -lactide)-Clay Blend. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1997;35:389–396.
- [79] Fatima A. Syntheses et caractérisation des nanocomposites polypyrrole/montmorillonite organomodifié à stabilité thermique améliorée. 2010.
- [80] Ogata N. Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly(l -lactide)-Clay Blend. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1997;35:389–396.
- [81] Ray SS. New polylactide/layered silicate nanocomposites. 1. Preparation, characterization, and properties. *Macromolecules* 2002;35:3104–3110.
- [82] Ray SS. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer* 2003;44:857–866.
- [83] Henrist C. New nanocomposite materials based on plasticized poly (L -lactide) and organo-modified montmorillonites : thermal and morphological study. *Polymer* 2003;44:443–4450.
- [84] Chang J. Poly (lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 2003;41:94–103.
- [85] Molinaro S. Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films. *Journal of Food Engineering* 2013;117:113–123.
- [86] Bhatia A. Analysis of Gas Permeability Characteristics of Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Succinate) Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials* 2012.
- [87] Pluta M. Melt compounding of polylactide/organoclay: structure and properties of nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2006;44:3392–3405.
- [88] Rhim J. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT-Food Science and Technology* 2009;42:612–617.
- [89] Fukushima K. Effect of clay type and loading on thermal, mechanical properties and biodegradation of poly (lactic acid) nanocomposites. *Reactive and Functional ...* 2013;73:540–549.
- [90] Kotov NA. Carbon sheet solutions. *Nature* 2006;442:254–255.
- [91] Kuilla T. Recent advances in graphene based polymer composites. *Progress in Polymer Science* 2010;35:1350–1375.
- [92] Cao Y. Preparation of organically dispersible graphene nanosheet powders through a lyophilization method and their poly (lactic acid) composites. *Carbon* 2010;48:3834–3839.

- [93] Li X. Preparation of polylactide/graphene composites from liquid-phase exfoliated graphite sheets. *Polymer Composites* 2014;35:396–403.
- [94] Pinto AM. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. *Polymer International* 2013;62:33–40.
- [95] Patole AS. Journal of Colloid and Interface Science A facile approach to the fabrication of graphene / polystyrene nanocomposite by in situ microemulsion polymerization. *Journal of Colloid And Interface Science* 2010;350:530–537.
- [96] Zhang H. Electrically conductive polyethylene terephthalate/graphene nanocomposites prepared by melt compounding. *Polymer* 2010;51:1191–1196.
- [97] Shahil KMF. GrapheneMultilayer Graphene Nanocomposites as Highly Efficient Thermal Interface Materials. *NanoLett* 2012;12:861–867.
- [98] Chatterjee S. Mechanical reinforcement and thermal conductivity in expanded graphene nanoplatelets reinforced epoxy composites. *Chemical Physics Letters* 2012;531:6–10.
- [99] Fang M. Single-layer graphene nanosheets with controlled grafting of polymer chains †. *Journal of Materials Chemistry* 2010;20:1982–1992.
- [100] Lee C. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* 2008;321:385–388.
- [101] Zhao X. Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites. *Macromolecules* 2010;43:2357–2363.
- [102] Yourdkhani M. Thermal, oxygen barrier and mechanical properties of polylactide–organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2013;82:47–53.
- [103] Verdejo R. Graphene filled polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* 2011;21:3301.
- [104] Rafiee MA. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content. *American Chemical Society* 2009;3:3884–3890.
- [105] Steurer P. Functionalized Graphenes and Thermoplastic Nanocomposites Based upon Expanded Graphite Oxide. *Macromolecular Rapid Communications* 2009;30:316–327.
- [106] Zhou K. Effect of Dispersion on Rheological and Mechanical Properties of Polypropylene / Carbon Nanotubes Nanocomposites. *Polymer Engineering & Science* 2012;52:1485–1494.
- [107] Yoo BM. Graphene and Graphene Oxide and Their Uses in Barrier Polymers. *J APPL POLYM SCI* 2014;39628:1–23.
- [108] Compton OC. Crumpled graphene nanosheets as highly effective barrier property enhancers. *Advanced Materials* 2010;22:4759–4763.

Chapitre II :

Matériaux et techniques expérimentales

CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré à la présentation des matériaux utilisés dans le cadre de cette thèse et des diverses techniques d'élaboration et de caractérisation utilisées. Ces dernières permettent de mettre en évidence la réaction de greffage de l'anhydride maléique sur le poly acide lactique, d'évaluer le taux de greffage, de mettre en évidence l'oxydation du graphite et la formation des nanofeuillets de l'oxyde de graphène, de caractériser l'état de dispersion de la nanocharge dans la matrice polymère, d'étudier l'effet du PLA greffé anhydride maléique comme matrice et comme compatibilisant et enfin d'évaluer les propriétés mécanique et barrières à la vapeur d'eau. Ces techniques comprennent:

- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
- La chromatographie d'exclusion stérique
- Les mesures rhéologiques
- La diffraction des rayons X
- La spectroscopie électronique à transmission
- la nano spectrométrie de masse à ions secondaires
- La microscopie électronique à balayage
- L'analyse thermogravimétrique
- l'analyse calorimétrique différentielle à balayage
- Les tests mécaniques de traction
- Le test de perméabilité à la vapeur d'eau

I. MATERIAUX UTILISES

I. 1. Poly acide lactique

La matrice poly acide lactique (PLA) utilisée est fournie en granulés et produite par Nature Works LLC sous l'appellation commerciale PLA7001D[®]. Le polymère possède une masse molaire moyenne en poids Mw égale à 113000 g/mol dont la structure chimique est schématisée en **figure 15**.

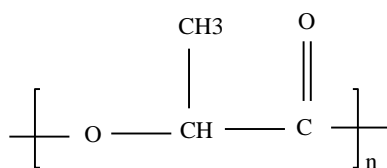


Figure 15 : structure chimique du PLA

Les principales propriétés du PLA telles qu'elles sont données sur la fiche technique sont regroupées dans le **tableau IV**.

Tableau IV: Principales caractéristiques physico-chimiques du PLA utilisé [1]

Propriétés	Unité
Gravité spécifique	1,24
Indice de fluidité (210°C, 2,16Kg)	6 g/10min
Température de transition vitreuse	50-60°C
Température de fusion	160°C
Clarté	Transparent

I. 2. Produits chimiques

L'anhydride maléique AM fourni par Sigma Aldrich, possède les propriétés présentées dans le **tableau V**.

Tableau V : Principales caractéristiques physico-chimiques de l'anhydride maléique [2]

Propriétés	Unité
Formule chimique	$C_4H_2O_3$
Apparence	Cristaux incolores ou blancs, d'odeur âcre
Masse molaire	$98,0569 \pm 0,0042 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Point de fusion	52,5 °C
Point d'ébullition	202 °C
Masse volumique	1,5
Solubilité dans l'eau	400 g·l ⁻¹

Le peroxyde de dicumyle POD comme initiateur, fourni par Sigma Aldrich, possède les propriétés présentées dans le **tableau VI**.

Tableau VI : Principales caractéristiques physico-chimiques de peroxyde de dicumyle (POD) [3]

Propriétés	Unité
Formule chimique	$C_{18}H_{22}O_2$
Apparence	Poudre cristalline jaune à blanche
Point de fusion	39°C
Point d'ébullition	130°C
Masse moléculaire	270,37 g/mol
Densité	1,107 g/cm ³ à 20°C
Solubilité dans l'eau	nulle

L'anhydride maléique et le peroxyde de dicumyle ont été utilisés sans purification préalable.

Nous résumons dans le **tableau VII** les caractéristiques des produits chimiques qui ont été utilisés dans la préparation de l'oxyde de graphène et de ses nanobiocomposites.

Tableau VII : Présentation des produits chimiques de base utilisés dans la préparation d'oxyde de graphène et de ses nanobiocomposites

Produit	Fournisseur	Référence (NoCAS)
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	Sigma Aldrich	7664-93-9
Acide chlorhydrique (HCl)	Sigma Aldrich	7647-01-0
Nitrate de sodium (NaNO ₃)	Sigma Aldrich	7631-99-4
Permanganate de potassium (KMnO ₄)	Sigma Aldrich	7722-64-7
Peroxyde d'hydrogène (H ₂ O ₂)	Sigma Aldrich	7722-84-1
N,N-diméthylformamide (DMF)	Sigma Aldrich	68-12-2
Chloroforme	Sigma Aldrich	67-66-3

I. 3. Nanocharges

I. 3. 1. Cloisites[®] (C30B et C20A)

La Cloisite[®] 30B et la Cloisite[®] 20A sont des argiles de type montmorillonite naturelle organiquement modifiées. La différence entre ces deux argiles vient du cation ammonium localisé dans les galeries de l'argile. Avec deux longues chaînes alkyles, l'ion ammonium dans la Cloisite[®] 20A est peu polaire, tandis que la Cloisite[®] 30B, qui présente deux courts groupements de type hydroxy éthyle, est plus polaire.

Les structures chimiques des ions ammonium présents dans les Cloisites[®] 30B et 20A sont présentées sur la **figure 16(a, b)** :



Figure 16: (a) Organomodifiant de la Cloisite[®] 20A ; (b) Organomodifiant de la Cloisite[®] 30B ; HT représente une chaîne hydrocarbonée, sa composition en pourcentage massique des chaînes hydrocarbonées (Tallow) est de: 65 % de C18, 30 % de C16 et 5 % de C14

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des Cloisites[®] (C30B et C20A) utilisées dans notre étude présentent respectivement, un pic de premier ordre vers 4,87° et 3,54°correspondants à une distance inter-lamellaire de l'ordre de 1,81 nm et de 2,49 nm respectivement. Les principales caractéristiques des Cloisites[®] (30B et 20A) sont présentées dans le **tableau VIII** ci-dessous.

Tableau VIII : Principales caractéristiques des Cloisites[®] (C30B et C20A)[4,5]

Type	Cloisite [®] 30B	Cloisite [®] 20A
Fournisseur	Southern Clay Products	Southern Clay Products
Echange cationique	Ammonium quaternaire, methyl tallow bis-2-hydroxyethyl	Ammonium quaternaire dimethyl dehydrogenated tallow
C.E.C (mec/100g)	90	95
Distance interfoliaire (nm)	1,81	2,49
Granulométrie (µm pour % de volume)	10 %<2 µm, 50 %<6 µm, 90 %<13 µm	10 %<2 µm, 50 %<6 µm, 90 %<13 µm
Facteur de forme	600-1000	-
Densité de poudre (g/cm ³)	1,66- 1,98	1,77
Taux d'humidité (% en poids)	<2%	<2%
Surface spécifique (m ² /g)	750	-
Fraction organique (% massique)	20,1	26,0

I. 3. 2. Graphite naturel

Les nanofeuillets d'oxyde de graphène utilisés comme nanocharge pour renforcer le poly acide lactique ont été obtenus à partir du graphite naturel. Le graphite utilisé dans cette étude a été fourni par Sigma Aldrich avec une pureté de 99,99 %. Les caractéristiques décrites par le fournisseur sont données dans le **tableau IX**.

Tableau IX : Les caractéristiques physiques du graphite utilisé dans cette étude [6]

Référence (No CAS)	Taille des Particules	Masse volumique	Masse molaire	Point de fusion
7782-42-5	$\leq 20 \mu\text{m}$	$2,09\text{--}2,23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	12,01 g/mol	3650°C

I. 3. 3. Graphène fonctionnalisé époxy

Le graphène fonctionnalisé époxy (GFe) utilisé dans notre étude est fourni par NANOVIA.

II. TECHNIQUES DE MISES EN ŒUVRE

II. 1. Greffage de l'anhydride maléique sur le poly acide lactique

Le greffage de l'anhydride maléique sur le poly acide lactique a été effectué dans un mélangeur de type Brabender, Plasticorder W50 EHT d'une contenance de 50g, à une température de 190°C et une vitesse de rotation de 60 tr/min pendant 8 minutes, en présence du peroxyde de dicumyle.

Le PLA préalablement séché sous vide à 60°C pendant 24h a été introduit et fondu dans le mélangeur pendant 2 minutes. Le peroxyde de dicumyl (POD) a été ensuite introduit et a réagi avec le PLA pendant 3 minutes. Enfin, la réaction de greffage a été achevée par l'ajout de l'AM que nous avons laissé réagir avec le polymère et l'amorceur pendant 5 minutes [7].

Le schéma représentatif du mécanisme de greffage de l'anhydride maléique sur le poly acide lactique proposé par Zhang et al. [8] est présenté sur la **figure 17**.

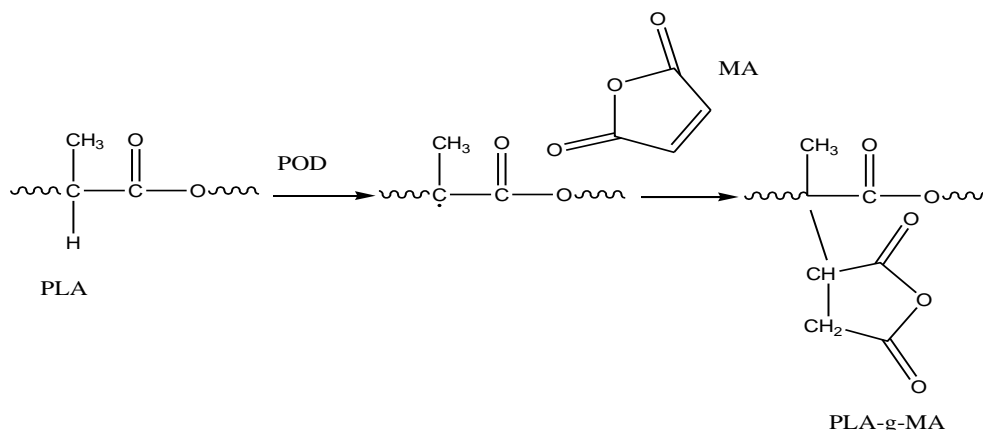


Figure 17 : Mécanisme de greffage de poly acide lactique par l'anhydride maléique [8]

II. 2. Méthodes de préparation des films des nanobiocomposites à base de PLA et de Cloisite®

La préparation des nanobiocomposites a été réalisée à l'aide d'une mini-extrudeuse de marque ThermoHaake MiniLab pour les mélanges binaires PLAGMA/Cloisites et à l'aide d'un mélangeur de type Brabender pour les mélanges ternaires PLA/PLAGMA/Cloisites.

Le PLA, les différents PLAGMA et les nanocharges (C20A et C30B) préalablement étuvés sous vide à 60°C pendant 24h, sont mélangés manuellement puis introduits dans la mini-extrudeuse et/ou le Brabender, pendant 8 min, à une température de 190°C et une vitesse de rotation de 50 tr/min. La fraction massique d'argile utilisée est fixée à 3 %.

II. 3. Préparation de l'Oxyde de Graphène (OG)

L'oxyde de graphène a été préparé selon la méthode de Hummer modifiée [9], décrite ci-dessous:

- 5g de graphite et 3,75g de nitrate de sodium (NaNO_3) sont introduits dans un réacteur muni d'un système d'agitation et placé dans un bain d'eau glacée.
- 375ml d'acide sulfurique (H_2SO_4) sont ajoutés au mélange réactionnel sous agitation électrique.
- 25g de permanganate de potassium (KMnO_4) sont ensuite additionnés progressivement sur une durée de 60 minutes. Une solution de couleur vert bouteille est observée. Le mélange est agité pendant 2h dans un bain d'eau glacée et ensuite maintenu sous forte agitation à température ambiante pendant 5 jours.

- Après 5 jours, 250ml d'eau déionisée sont ajoutés graduellement et après 2h d'agitation, 15 ml d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à 30% et 500ml d'eau déionisée sont rajoutés.
- Enfin, le mélange est centrifugé, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau déionisée et une solution aqueuse de HCl à 3% [10]. Le produit obtenu est séché dans une étuve à 60°C pendant 48 heures.

II. 4. Préparation des nanobiocomposites poly acide lactique/oxyde de graphène (PLA/xOG) en solution

La préparation des nanobiocomposites PLA/xOG a été effectuée comme suit:

- 8g de PLA préalablement séché à 60°C pendant 4 jours sont dissouts dans 100ml de chloroforme en maintenant une agitation à température ambiante pendant 24h.
- La quantité souhaitée de l'oxyde de graphène a été soniquée dans un bain à ultra son, en utilisant le N,N-diméthylformamide (DMF) comme solvant à une concentration de 0,5mg/ml.
- Après une heure de sonication, la suspension d'OG est mélangée avec la solution PLA/Chloroforme, en poursuivant l'agitation du mélange pendant 5h.
- Enfin, le mélange est mis dans un bain à ultra son pendant 10 minutes et ensuite versé sur des plaques de téflon, qui sont placées en étuve pour le séchage pendant 4 jours.

II. 5. Préparation des nanobiocomposites poly acide lactique/graphène fonctionnalisé époxy (PLA/xGFe) par le mélange à l'état fondu

La préparation des nanobiocomposites PLA/xGFe a été réalisée à l'aide d'une mini-extrudeuse de marque ThemoHaake MiniLab. Pour chaque formulation, le PLA, le PLAgMA et le graphène préalablement étuvés sous vide à 60°C pendant 36h, sont mélangés manuellement puis introduits dans la mini-extrudeuse, pendant 8 min, à une température de 190°C et une vitesse de rotation de 100 tr/min. La fraction massique du graphène utilisée (OG ou GFe) est comprise entre 1 et 10 % (**tableau X**).

Tableau X : Codes et compositions des différentes formulations

Matrice			% C20A	%C30B	% Gr	Codes
PLA	PLAgMA	%AM				
100						PLA
	100	0,18				PLA0,18
	100	0,22				PLA0,22
	100	0,25				PLA0,25
	100	0,40				PLA0,40
	100	0,44				PLA0,44
	100	0,54				PLA0,54
100			3			PLA/20A
	100	0,22	3			PLA0,22/C20A
	100	0,25	3			PLA0,25/C20A
	100	0,44	3			PLA0,44/C20A
100				3		PLA/C30B
	100	0,22		3		PLA0,22/C30B
	100	0,25		3		PLA0,25/C30B
	100	0,44		3		PLA0,44/C30B
99	1	0,44	3			PLA/1PLAgMA/C20A
97	3	0,44	3			PLA/3PLAgMA/C20A
95	5	0,44	3			PLA/5PLAgMA/C20A
90	10	0,44	3			PLA/10PLA0,44/C20A
99	1	0,44		3		PLA/1PLA0,44/C30B
97	3	0,44		3		PLA3/PLA0,44/C30B
95	5	0,44		3		PLA/5PLA0,44/C30B
90	10	0,44		3		PLA/10PLA0,44/C30B
100					1	PLA/1OG
100					3	PLA/3OG
97	3	0,44			1	PLA/PLA0,44/1OG
97	3	0,44			3	PLA/PLA0,44/3OG
100					7	PLA/7GFe
90	10	0,44			7	PLA/10PLA0,44/7GFe
95	5	0,44			1	PLA/5PLA0,44/1GFe
95	5	0,44			4	PLA/5PLA0,44/4GFe
95	5	0,44			7	PLA/5PLA0,44/7GFe
95	10	0,44			10	PLA/5PLA0,44/10GFe

III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

La réaction de greffage de l'anhydride maléique sur les chaînes macromoléculaires de PLA et l'oxydation des feuillets du graphène ont été mises en évidence par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Le taux d'anhydride maléique greffé a été évalué par le titrage chimique et l'évolution de la masse molaire a été déterminée par la chromatographie d'exclusion stérique (CES). Enfin, la viscosité complexe des différents PLAGMA a été évaluée par des mesures rhéologiques.

La formation de nanocouches d'oxyde de graphène a été mise en évidence par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

La connaissance détaillée de la morphologie des nanobiocomposites PLA/nanocharges élaborés en présence ou non d'anhydride maléique passe par une combinaison de plusieurs techniques d'analyse telles que la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la nano spectrométrie de masse à ions secondaires (NanoSIMS), la microscopie électronique à transmission et les mesures rhéologiques. Les propriétés thermiques des nanobiocomposites élaborés ont été suivies par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Le comportement dynamique viscoélastique des matériaux a été étudié par l'analyse dynamique mécanique (DMA). Les propriétés mécaniques sont déterminées par des essais de traction mécanique. Enfin, les propriétés barrières à la vapeur d'eau sont réalisées en utilisant la méthode appelée «cup method», référant à la norme standard ISO 7783.

III. 1. Titrage chimique

Le taux réel de l'anhydride maléique greffé a été déterminé par la méthode directe de titrage modifiée, proposée par Nabar et al [11], décrite ci-dessous:

- 2,5g de l'échantillon greffé ont été dissouts dans 40ml de chloroforme et 1,5ml d'une solution d'acide chlorhydrique 1M, afin d'hydrolyser la fonction anhydride en fonction d'acide carboxylique, à température ambiante.
- La solution a été agitée vigoureusement pendant 24h, puis précipitée goutte à goutte dans 400ml d'éthanol.
- Le précipité a été récupéré par filtration et séché sous vide à 80°C pendant 24h.
- Puis, 0.4g de précipité séché ont été dissouts dans 20ml de chloroforme.
- La solution obtenue a été titrée avec l'hydroxyde de potassium KOH (0,06M) dans le méthanol, en présence de la phénolphthaléine comme indicateur coloré.

Enfin, le degré de greffage a été calculé en utilisant l'équation (01), sachant que tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur trois tests.

$$\%AM (\%wt) = \frac{N \text{ KOH} \times V \text{ KOH}}{2W p} \times 98,06 \times 100 \quad (01)$$

Avec:

VKOH : volume de KOH

NKOH : normalité de KOH

98 : masse moléculaire de l'anhydride maléique

WP : masse de prise d'essai

III. 2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Afin de caractériser les systèmes par infra rouge à transformée de Fourier (IRTF), les échantillons obtenus ont été purifiés en solution, en les faisant d'abord dissoudre, dans le chloroforme qui solubilise à la température ambiante à la fois le PLA et l'AM (pendant 24h), puis dans l'éthanol qui solubilise l'AM et précipite le PLA à la même température (pendant 24h).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est un outil analytique fréquemment utilisé pour caractériser la réaction de greffage. À cet effet, des échantillons purifiés ont été mélangés avec du KBr, pressés sous forme de pastilles. Les spectres IRTF ont été enregistrés entre 4000 et 400 cm^{-1} avec un nombre de scans de 20 et d'une résolution de 1 cm^{-1} . Les spectres IRTF des différents échantillons ont été enregistrés en mode absorbance en utilisant l'appareil de type BRUKER VERTEX 70V.

III. 3. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) permet de mesurer les masses molaires d'un polymère. Les chaînes de polymère en solution passent dans une colonne transportées par un éluant et sont délectées en sortie de la colonne. Le temps de séjour dans la colonne dépend de la longueur des chaînes.

Les masses moléculaires moyennes en poids (M_w) et en nombre (M_n) et l'indice de polydispersité (IP) du PLA pur et des PLA greffés ont été mesurés par la chromatographie d'exclusion stérique (CES), en utilisant une pompe Shimadzu LC20AD, un dégazeur en ligne Shimadzu DGU-20A, un injecteur automatique Shimadzu SIL 20A, un détecteur réfractométrique Optilab T-rex (Wyatt Techn.), un détecteur UV à barrette de diodes

Shimadzu SPD M20A, un détecteur viscosimétrique Viscostar-II (Wyatt Techn.), un détecteur Diffusion de Lumière Multi-Angles (MALS) TREOS (Wyatt Techn.). L'instrument a été calibré avec du polystyrène, dont la courbe a été établie à partir de 16 standards Polymer Lab et opéré, en utilisant le THF comme phase mobile avec un débit de 1ml/min. Les échantillons ont été dissouts dans le THF pendant 3h puis filtrés sur un filtre Millex (Millipore) de 0.45µm.

III. 4. Etat de dispersion des nanocharges dans les matrices PLA, PLAgMA et PLA/PLA0,44.

III. 4. 1. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'évaluer dans le cas des nanocomposites polymère/argile, l'état de dispersion de l'argile au sein de la matrice polymère.

La position du pic de diffraction du plan basal (001) d'empilement des feuillets d'argile fournit une évaluation directe de l'espacement entre les feuillets. Si l'argile est gonflée par le surfactant ou le polymère, ce pic se déplace vers les angles de plus petites valeurs. Cette technique permet donc de suivre la distance entre feuillets pour l'argile seule, pour des composites ou pour des systèmes intercalés. Si le nanocomposite est exfolié, les feuillets d'argile n'ont plus d'ordre et il n'y a plus de pic de diffraction.

La distance interlamellaire a été mesurée par diffraction des rayons X avec un appareil de marque FR591 Bruker AXS X-ray, en utilisant la raie Cu-αK ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). La plage d'angle balayée est comprise entre 0,75° à 44°. La loi de Bragg (**équation (02)**) permet de déterminer l'ensemble des distances réticulaires d (distances entre plans de diffraction) de l'échantillon en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau. Les appareils de diffraction utilisés fonctionnent à une tension accélératrice de 40KV et une intensité de 40 mA.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (02)$$

Où: d : distance interfoliaire;

θ : angle d'incidence des rayons X;

λ : longueur d'onde de rayons X;

n : nombre entier positif, appelé ordre de diffraction.

III. 4. 2. Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission est une technique permettant d'observer la structure des nanocomposites à l'échelle du nanomètre. Elle permet de compléter les informations obtenues par la diffraction des rayons X en nous renseignant sur l'état de dispersion des charges dans la matrice polymère ainsi que sur la morphologie des argiles avant et après modification chimique.

Les échantillons ont été découpés à température ambiante par ultramicrotome Leica UC7/FC7 (2010) équipé d'un couteau diamant avec réservoir d'eau. Les coupes avaient une épaisseur de l'ordre de 100nm. Elles ont été déposées sur des grilles en cuivre 300 Mesh, recouvertes d'une membrane en carbone type Lacey.

III. 4. 3. Mesures rhéologiques

Le comportement viscoélastique linéaire des polymères en fonction de la fréquence et de la température constitue une caractérisation indispensable de leurs propriétés macroscopiques et moléculaires. En effet, tous les tests de caractérisation rhéologiques des matériaux polymères sont effectués en domaine linéaire.

On parle de viscoélasticité linéaire lorsque la déformation totale d'un matériau peut être décomposée comme la somme des termes élastiques et visqueux indépendants.

La détermination du domaine linéaire en spectrométrie dynamique s'effectue par l'observation de l'évolution des modules G' ou G'' lors d'un accroissement de la déformation. Une diminution de ces grandeurs indique la limite de la déformation acceptable.

La rhéologie est devenue une méthode de plus en plus utilisée pour caractériser l'état de dispersion des nanocomposites polymère/argile. Les études sur le comportement viscoélastique linéaire montrent l'apparition d'un plateau aux basses fréquences, qui est souvent attribué à la formation d'un réseau dû à la percolation des feuillets d'argile et/ou des amas de feuillets intercalés[12,13].

Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur un rhéomètre plan-plan (Anton Paar, CTD 450, Physica MCR 301) de diamètre 25 mm, en mode oscillatoire à 190°C. Les échantillons ont été préparés par compression dans un moule à 190°C, en utilisant la presse à plateaux, puis séchés à 60°C pendant 12h. La viscosité complexe η^* et le module élastique G' ont été mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 100 à 0,001 Hz et sous une déformation de 1%.

III. 4. 4. Nano Spectrométrie de Masse à Ions Secondaires (SIMS)

La spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS) est une technique de caractérisation chimique de la matière par balayage avec un faisceau d'ions primaires. L'impact des ions primaires provoque une cascade de collisions atomiques causant un déplacement des éléments constitutifs de l'échantillon, émis sous forme d'ions, et séparés selon les critères d'énergie et de masse par un spectromètre.

Le NanoSIMS fait partie de la famille des microscopes SIMS dynamiques capable d'imager à haute résolution la distribution d'ions élémentaires dans un échantillon.

Le NanoSIMS 50 est une microsonde ionique originale basée sur un analyseur magnétique à double focalisation permettant la collection parallèle de cinq (ou sept) masses. La lentille co-axiale objectif/extraction permet d'obtenir une très faible distance de travail. Ceci assure des coefficients d'aberration optique minimum permettant une excellente résolution latérale, et une quasi-totale collection des ions secondaires émis, préalable à une haute transmission (sensibilité).

Toutes les mesures sont effectuées à haute résolution en masse (sans aucune fente dans l'analyseur, la résolution M/dM est déjà d'environ 2500). Cette résolution peut-être ajustée par un jeu de fentes d'entrée, d'ouverture et/ou d'énergie ou encore indépendamment pour chaque détecteur, par un jeu de fentes de sortie mobiles. Conçu pour travailler en mode SIMS dynamique (optimisation du rendement d'ionisation secondaire des ions atomiques ou isotopiques, par implantation d'espèces chimiques réactives, simultanément à la pulvérisation), le NanoSIMS est équipé de deux sources d'ions réactifs :

- Cs^+ pour les espèces électronégatives: H, C, N, F, P,... Résolution ultime : 50nm.
- O^- pour les espèces électropositives: B, Al, Na, K, Fe,... Résolution ultime: 200nm.

Les échantillons électriquement isolants sont généralement recouverts d'or pour l'analyse. Un canon à électrons est aussi disponible pour compenser les charges résiduelles en mode secondaire négatif. Ces charges sont généralement faibles vus les faibles courants ioniques primaires utilisés.

III. 5. Analyse Dynamique Mécanique (DMA)

Au cours de notre étude seront présentés les essais dynamiques permettant de déterminer le comportement viscoélastique des nanocomposites. L'analyse dynamique mécanique permet d'accéder au module dynamique. Sa partie réelle (E') est le module élastique dynamique, il correspond à la réponse élastique du matériau. Sa partie imaginaire (E'') représente le module de perte, il est relié au caractère visqueux du polymère et de

l'énergie dissipée dans le matériau. Si l'on appelle δ l'angle de déphasage entre contrainte et déformation, alors le rapport E''/E' est égale à $\tan \delta$. La température du maximum de $\tan \delta$ est la relaxation principale T_α du matériau. Elle est supérieure à la température de transition vitreuse de T_g mesurée par DSC [14].

Les tests dynamiques mécaniques ont été effectués sur une machine, de marque TA Instruments DMA 2980. Un seul mode de sollicitation est utilisé: traction-compression. La méthode consiste à travailler en fonction de la température [25 à 200°C] à fréquence fixe (10Hz). Les échantillons ont été découpés sous forme rectangulaire de 20 mm de longueur, de 4 mm de largeur et de 1,5mm d'épaisseur.

III. 6. Tests mécaniques de traction

Les tests mécaniques ont été réalisés sur une machine d'essai de traction universelle, de marque INSTRON avec extensomètre de longueur nominale de 10 mm, selon la norme standard ISO 527. La vitesse de la traverse est maintenue constante et égale à 1 mm/min.

Les tests sont effectués à la température ambiante ($T = 23^\circ\text{C}$). Les échantillons ont été découpés sous forme d'haltères de 5 à 6 mm de largeur et de 2mm d'épaisseur et une moyenne de 5 essais a été réalisée pour chaque échantillon.

III. 7. Test de perméabilité à la vapeur d'eau

A une température donnée, la perméabilité d'un matériau est le transport d'une molécule de gaz (H_2O par exemple) au travers une membrane homogène (non poreuse).

La longueur de chaque feuillet peut varier entre 30 et 2000 nm, selon la nature de l'alumino-silicate. Les propriétés barrières du nanocomposite dépendent de certaines caractéristiques des charges telles que [15–17] :

- l'orientation relative;
- l'état de dispersion;
- la longueur;
- la concentration.

L'effet barrière des nanocomposites repose sur le fait que les charges imperméables au diffusant, permettent d'augmenter les temps de diffusion de par un effet de tortuosité (**figure 18**).

Les charges les plus utilisées pour les nanocomposites à effet barrière sont des phyllosilicates de la famille des micas. Ces charges sont de type lamellaire avec une

dimension de l'ordre du nanomètre (épaisseur) et les deux autres d'une ou plusieurs centaines de nanomètres.

Dans notre étude, les essais de perméabilité à la vapeur d'eau ont été réalisés en utilisant la méthode appelée « cup method », référant à la norme standard ISO 7783.

Le principe consiste à observer l'évolution de la masse de perméamètre en fonction du temps, dans un milieu contrôlé ($T = 23^{\circ}\text{C}$, humidité = 48%, HR). Ce perméamètre est une cuve cylindrique en aluminium, contenant un sel anhydre (chlorure de calcium (CaCl_2)) et obturé par le film à tester.

Des mesures de masses ont été prises régulièrement pour contrôler, l'évolution de la masse du sel (correspondant à sa prise en eau). Enfin, les valeurs de taux de perméabilité ont été calculées en utilisant l'équation (03), sachant que tous les résultats représentent une valeur moyenne obtenue sur trois tests.

$$WVP = \frac{\Delta m \times e}{A \times \Delta t \times \Delta P} \quad (03)$$

Avec:

m: gain de masse en (g).

e: épaisseur du film en (m).

A: surface du film séparant l'intérieur de la cuve et l'extérieur en (m^2).

t: temps en (s).

P: différence de pression entre l'amont et l'aval du film en (Pa) ($\Delta P = 1400,315 \text{ Pa}$).

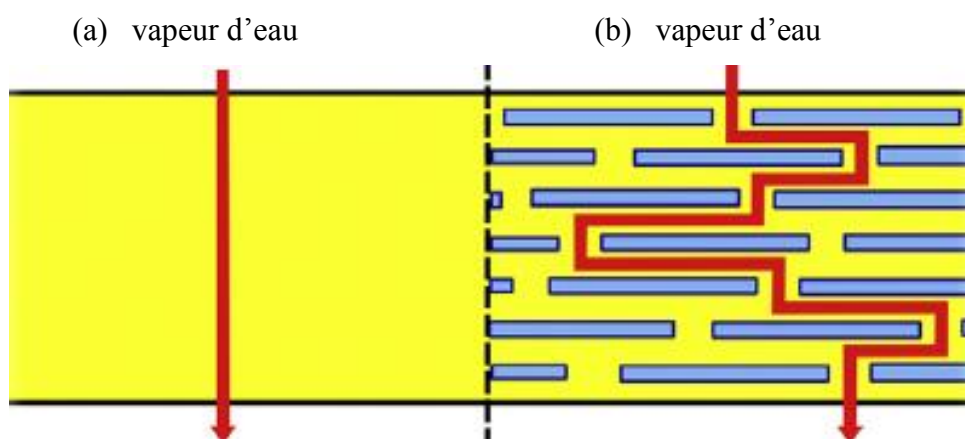


Figure 18 : Représentation du chemin tortueux du diffusant dans le nanocomposite, Polymère pur (a) et polymère chargé (b)

III. 8. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une des méthodes d'observation et d'analyse la plus usitée en géologie, science des matériaux et biologie. Cette technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs [18]. Dans le domaine des nanocomposites et composites, cette technique peut nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille ou encore la distribution des charges dans une matrice. Elle peut également nous donner un aperçu qualitatif dans la structure tridimensionnelle des feuillets d'oxyde de graphène et du graphène.

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur la poudre de la nanocharge et sur les films des nanobiocomposites, à l'aide d'un microscope de marque JEOL JSM-700F. La surface fracturée des échantillons de PLA et de nanocomposites dans l'azote liquide est mise dans la position parallèle au faisceau d'électrons. Toutefois, la surface de l'échantillon est préalablement métallisée par une couche mince d'or à l'aide d'un pulvérisateur.

III. 9. Microscope à Force Atomique (AFM)

Le microscope à force atomique permet de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle atomique et mesurer la taille des particules dans certains cas. La caractérisation par AFM est basée sur la mesure des différentes forces d'interactions entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques,...).

La technique d'AFM a été utilisée pour visualiser les nanofeuillets d'oxyde de graphène, afin de vérifier l'exfoliation complète, mesurer l'épaisseur et les dimensions latérales des nanofeuillets individuels de graphène et d'oxyde de graphène. Les échantillons ont été préparés par des dépôts simples (par goutte) des suspensions colloïdales de nanofeuillets exfoliés de graphène et d'oxyde de graphène sur des surfaces de mica (en choisissant un solvant approprié pour chaque type de produits indiqués), en utilisant la technique d'enduction centrifuge. Les mesures par AFM ont été réalisées sur un équipement de type Veeco NanoHead en mode Tapping.

III. 10. Analyse thermique

III. 10. 1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie est une technique permettant de mesurer le changement de masse d'un échantillon sous une variation de température (chauffe ou refroidissement), ou sur un palier de température.

L'appareillage thermogravimétrique utilisé est de type METTLER STAR[®] SW 11.00, piloté par un micro-ordinateur. Une masse de 20 à 25 mg d'échantillon est introduite dans un creuset en alumine. Les expériences ATG et DTG ont été menées en milieu inerte à une vitesse de chauffage de 10°C/min et dans une gamme de température allant de 20°C à 800°C.

III. 10. 2. Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage permet de mesurer la variation du flux de chaleur entre une capsule contenant l'échantillon à analyser et une capsule servant de référence.

Cette mesure permet d'enregistrer tous les changements d'états ou transitions (endothermiques ou exothermiques) de l'échantillon lorsqu'il est soumis à un cycle de température. Elle est couramment employée afin de déterminer les températures de transition vitreuse, les températures et enthalpies de cristallisation et de fusion des matériaux polymères.

Les propriétés thermiques des échantillons élaborés sont étudiées au moyen d'un appareil d'analyse calorimétrique différentielle de marque MettlerToledo DSC-822[°]. La masse des échantillons est d'environ 10 mg.

Les échantillons sont soumis aux cycles de chauffage et de refroidissement suivants:

- Chauffage de 25 à 200°C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min;
- Maintien à 200°C pendant 2 min ;
- Refroidissement de 200 à 0°C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min;
- Maintien à 0°C pendant 2 min;
- Chauffage de 0°C à 200°C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min;

Les températures de fusion et de cristallisation sont déterminées à partir des thermogrammes respectivement au maximum des pics endothermique et exothermique. La valeur du taux de cristallinité est déterminée à partir de l'équation (04):

$$X_c (\%) = \Delta H_m / \Delta H_m^0 \quad (04)$$

Où: ΔH_m est l'enthalpie de fusion de l'échantillon déterminée par l'aire du pic de fusion sur la courbe DSC et ΔH_m° est celle d'un échantillon 100% cristallin. ($\Delta H_m^\circ = 93 \text{ J/g}$ pour le PLA[19]).

IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Fiche technique du PLA 7001D établie selon le fournisseur de Nature Works.
- [2] Fiche technique de l'Anhydride Maléique établie par Bartek Ingredients Inc. 421 Seaman St., Stoney Creek, Ont. Canada L8E 3J4.
- [3] Fiche technique de Peroxyde de Dicumyle établie par Arkema.
- [4] Fiche technique de la Cloisite® 30B établie selon le fournisseur Southern Clay Products (Texas, USA), 2006.
- [5] Fiche technique de la Cloisite® 20A établie selon le fournisseur Southern Clay Products (Texas, USA), 2006.
- [6] Fiche technique du Graphite MSDS établie par Science Lab.
- [7] Hwang SW. Grafting of Maleic Anhydride on Poly(L-lactic acid). Effects on Physical and Mechanical Properties. *Polymer Testing* 2011;31:333–344.
- [8] Zhang J-F, Sun X. Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride. *Biomacromolecules* 2004;5:1446–1451.
- [9] Liang Y. Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions. *Advanced Materials* 2009;21:1679–1683.
- [10] Tung TT. Poly(ionic liquid)-stabilized graphene sheets and their hybrid with poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Organic Electronics* 2011;12:2215–2224.
- [11] Nabar Y, Raquez JM, Dubois P, Narayan R. Production of starch foams by twin-screw extrusion: effect of maleated poly(butylene adipate-co-terephthalate) as a compatibilizer. *Biomacromolecules* 2005;6:807–817.
- [12] Galgali G. A Rheological Study on the Kinetics of Hybrid Formation in Polypropylene Nanocomposites. *Macromolecules* 2001;34:852–858.
- [13] Ren J. Linear Viscoelasticity of Disordered Polystyrene - Polyisoprene Block Copolymer Based Layered-Silicate Nanocomposites. *Macromolecules* 2000;33:3739–3746.
- [14] Denise Burgentzlé. *Polymères et matériaux composites*. 2003.
- [15] Bhatia A. Analysis of Gas Permeability Characteristics of Poly (Lactic Acid)/Poly (Butylene Succinate) Nanocomposites. *Journal of Nanomaterials* 2012, 2012:6.
- [16] Sabet SS. Interfacially Compatibilized Poly (lactic acid) and Poly (lactic acid)/ Polycaprolactone / Organoclay Nanocomposites with Improved Biodegradability and Barrier Properties : Effects of the Compatibilizer Structural Parameters and Feeding Route. *Journal of Applied Polymer Science* 2009;111:1954–1963.
- [17] Yourdkhani M. Thermal, oxygen barrier and mechanical properties of polylactide–organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2013;82:47–53.
- [18] La Microscopie Electronique à Balayage. Institut EGID-Bordeaux.
- [19] Tsuji H, Ikarashi K, Fukuda N. Poly(l-lactide): XII. Formation, growth, and morphology of crystalline residues as extended-chain crystallites through hydrolysis of poly(l-lactide) films in phosphate-buffered solution. *Polymer Degradation and Stability* 2004;84:515–523.

Chapitre III :
Les nanobiocomposites à base de Poly acide
lactique et de Cloisite®

CHAPITRE III : LES NANOBIOCOMPOSITES A BASE DE POLY ACIDE LACTIQUE ET DE CLOISITE®

Ce chapitre comporte trois parties différentes: la première concerne le greffage de l'anhydride maléique sur le poly acide lactique à l'état fondu dans un malaxeur baxis (type Brabender). La réaction de greffage de l'anhydride maléique sur les chaînes macromoléculaires de PLA a été mise en évidence par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Le taux d'anhydride maléique greffé a été évalué par le titrage chimique et l'évolution de la masse molaire a été déterminée par la chromatographie d'exclusion stérique (CES). Enfin, la viscosité complexe a été évaluée par les tests rhéologiques.

La deuxième partie a pour objet de caractériser les mélanges binaires PLAGMA/Cloisites élaborés par voie fondue, dans une mini-extrudeuse, en utilisant le PLA malaxé comme référence. Nous avons utilisé la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à transmission (MET) et les mesures rhéologiques pour évaluer l'état d'intercalation des macromolécules entre les feuillets des nanocharges. Les propriétés thermiques des nanobiocomposites PLAGMA/Cloisites à différents taux d'anhydride maléique et en présence des deux Cloisites® (C30B et C20A) sont déterminées en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

La troisième partie est consacrée à la caractérisation des mélanges ternaires PLA / PLAGMA/Cloisites élaborés par voie fondue, dans un malaxeur bi-vis, en utilisant le PLA granule (non malaxé) comme référence. Nous avons utilisé, la diffraction des rayons X (DRX), la nano spectrométrie de masse à ions secondaires (NanoSIMS) et les tests rhéologiques afin d'évaluer l'état de dispersion des nanocharges au sein de la matrice vierge et compatibilisée. Les propriétés thermiques des nanobiocomposites PLA/PLAGMA/Cloisites à différents taux de compatibilisant, en présence de deux nanocharges différentes C30B et C20A sont déterminées en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les propriétés mécaniques sont déterminées par des essais de traction. Enfin, la perméabilité à la vapeur d'eau est réalisée en utilisant la méthode appelée «cup method», référant à la norme standard ISO 7783.

I. FONCTIONNALISATION DU POLY ACIDE LACTIQUE PAR L'ANHYDRIDE MALEIQUE

I. 1. Evaluation du greffage et estimation de taux d'anhydride maléique greffé sur le poly acide lactique

I. 1. 1. Dosage par titrage chimique

Le greffage de l'anhydride maléique sur le poly acide lactique a été effectué à l'état fondu, à une température de 190°C, en présence de 0,2% de peroxyde de dicumyle (POD), utilisé comme un amorceur pouvant générer des radicaux libres. La fraction massique initiale d'AM utilisée est comprise entre 0,3 et 5%. Afin de déterminer les taux réels de greffage de l'AM sur les chaînes macromoléculaires de PLA, nous avons fait appel à la méthode de titrage chimique proposée par Nabar et al [1], avec la substitution de l'acétone par l'éthanol dans la phase de la précipitation.

Le **tableau XI** représente les pourcentages massiques initiaux d'anhydride maléique utilisés lors du greffage et les taux réels de l'anhydride maléique greffés, obtenus après dosage, sur le poly acide lactique. Pour une concentration constante (0.2%) de peroxyde de dicumyle (POD), l'augmentation du pourcentage massique initial d'AM conduit à l'augmentation du taux de greffage. Le pourcentage maximum de maléation obtenu est de 0,44 pour 0.2% de POD et 3% d'anhydride maléique. Ce résultat est en accord avec celui rapporté par Hwang et al [2], qui ont obtenu un taux d'anhydride maléique greffé sur le PLLA de 0,43% pour la même concentration de peroxyde de dicumyle et d'anhydride maléique.

Carlson et al [3] ont étudié l'effet de la concentration de l'amorceur (2,5-diméthyl-2,5-di-(tert-butylperoxy) hexane (Lupersol 101)) à 180 et 200°C sur le taux de greffage de l'AM sur les chaînes du PLA. Pour les deux températures étudiées, ils ont enregistré l'augmentation du taux de greffage avec l'accroissement de la concentration en amorceur. Pour une concentration de 0,25 % de Lupersol 101 et de 2% d'anhydride maléique, les auteurs ont trouvé un taux de greffage d'environ 0,47%, similaire à celui qu'on a enregistré pour 2% en masse d'anhydride maléique.

Tableau XI: Pourcentage d'anhydride maléique greffé sur le poly acide lactique, déterminé par le dosage chimique

Formulations	% massique initial d'AM	% massique final d'AM
PLA	-	-
PLA malaxé	-	-
PLA0,18	0.3	0,18
PLA0,22	0.5	0,22
PLA0,25	1	0,25
PLA0,40	2	0,40
PLA0,44	3	0,44
PLA0,54	5	0,54

I. 1. 2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le greffage de l'anhydride maléique (AM) sur le poly acide lactique (PLA) a été effectué afin de produire des groupements fonctionnels réactifs, qui peuvent réagir avec ceux des Cloisite® afin d'améliorer la dispersion de l'argile organique dans la matrice.

Le greffage d'anhydride maléique sur le PLA a été mis en évidence par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). La **figure 19** regroupe les spectres infra-rouge du PLA pur et de deux PLA greffés contenant 0,18 et 0,40% d'anhydride maléique AM.

En se concentrant sur le pic d'absorption du groupement carbonyle du PLA à 1760 cm^{-1} , un épaulement apparaît à 1785 cm^{-1} pour le PLA greffé, attribué aux vibrations d'élongation des fonctions carbonyles de l'anhydride maléique, confirmant ainsi le greffage de l'anhydride maléique sur le poly acide lactique [2,4].

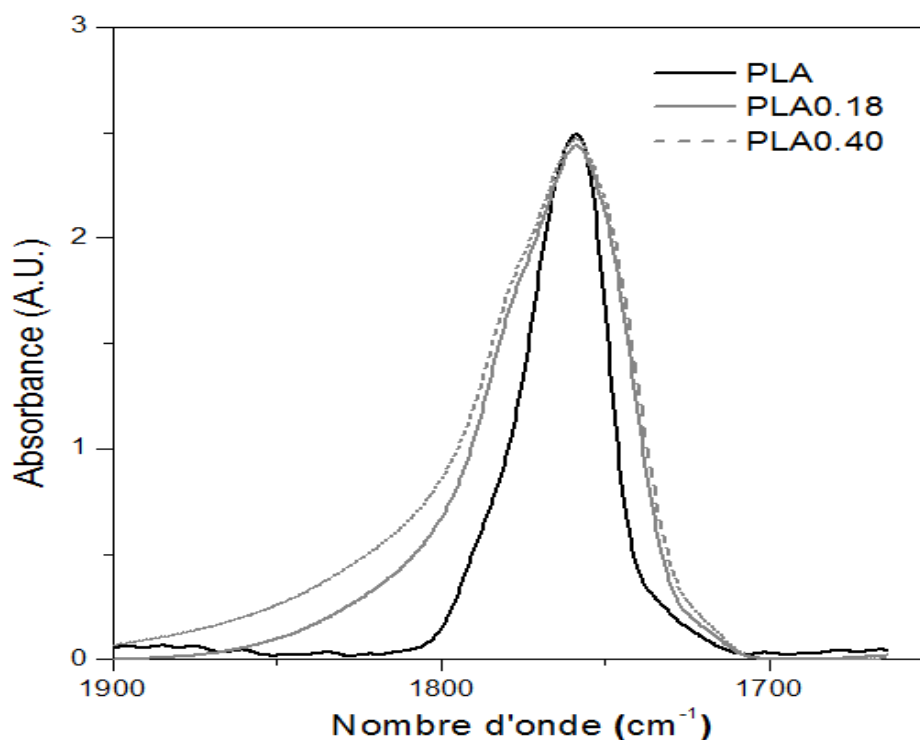


Figure 19: Spectres infrarouge du PLA et de deux PLAGMA contenant 0,18 et 0,40% d'anhydride maléique

I. 2. Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) et l'indice de polydispersité (IP) défini par le rapport entre M_w et M_n ($Ip = \frac{M_w}{M_n}$), des PLA pur et greffés sont mesurées par chromatographie d'exclusion stérique et sont regroupées dans le **tableau XII**.

La première remarque que l'on peut noter est la légère diminution des masses molaires en nombre et en poids du PLA traité thermiquement. Cette diminution peut être attribuée à l'oxydation thermique, à la dépolymérisation et à l'hydrolyse par des quantités résiduelles de traces d'eau [5].

Le greffage de l'anhydride maléique sur les chaînes du PLA provoque une augmentation des masses moléculaires moyennes en nombre et en poids (M_n , M_w) pour une fraction massique d'anhydride maléique comprise entre 0,18 et 0,44%. Cependant, l'indice de polydispersité (IP) reste stable avec une légère différence non significative.

L'augmentation des masses molaires moyennes peut être due à la réticulation du PLA en présence d'un générateur de radicaux (le peroxyde de dicumyle) provoquant une

augmentation de l'enchevêtrement et du poids moléculaire [4]. Avec l'augmentation de la teneur en anhydride maléique (0.54%), les masses moléculaires moyennes diminuent. Cette diminution des masses est attribuée à la scission des chaînes du PLA provoquée par l'anhydride maléique en présence du POD [2].

Toutefois, David Plackett [6] n'a pas observé en chromatographie d'exclusion stérique de différence entre la masse molaire moyenne du PLA pur et celle du PLA greffé par l'anhydride maléique. Pour expliquer ce résultat, il a suggéré que le greffage de l'anhydride maléique sur le poly acide lactique ne provoque pas la scission des chaînes du PLA.

Tableau XII : Caractéristiques de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique des PLAGMA

Formulations	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	IP
PLA	67000	113000	1,7
PLA malaxé	66300	101000	1,5
PLA0,18	73700	126400	1,7
PLA0,22	68370	120300	1,8
PLA0,25	82720	142400	1,7
PLA0,40	84560	136600	1,6
PLA0,44	70230	128800	1,8
PLA0,54	55000	93470	1,7

I. 3. Comportement rhéologique en dynamique

Afin de compléter notre étude de greffage de l'anhydride maléique sur le poly acide lactique, nous avons évalué les comportements viscoélastiques du PLA et des PLA greffés par des tests rhéologiques.

La **figure 20** illustre la variation de la viscosité complexe (η^*) du PLA et des PLAGMA contenant 0,18, 0,22, 0,25 et 0,44% d'anhydride maléique, en fonction de la fréquence. On remarque que l'allure des courbes du PLA et des PLAGMA est la même et la viscosité complexe ne change pas au domaine de faibles fréquences, indiquant ainsi un comportement Newtonien.

La viscosité complexe des PLAGMA diminue d'une manière significative, plus remarquable pour le PLA contenant 0,18% d'anhydride maléique (PLA0,18). Cette diminution de la viscosité peut être due à la formation des radicaux de PLA par l'introduction du peroxyde de dicumyle. Par la suite, la viscosité complexe augmente progressivement avec

l'ajout d'AM qui peut être attribuée à la réactivité de l'AM et la possibilité de la production de la réaction de réticulation, provoquant une augmentation du poids moléculaire [3].

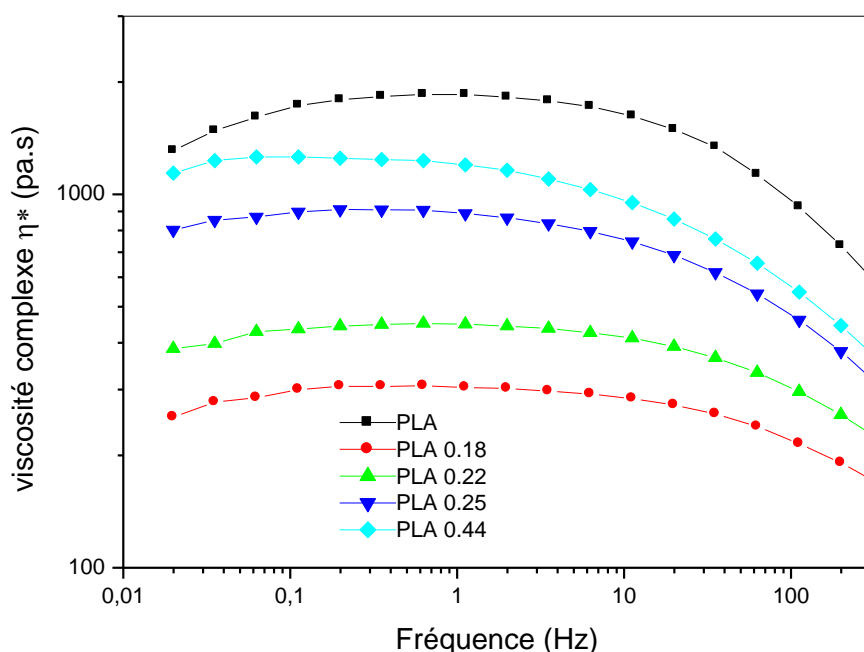


Figure 20: Variation de la viscosité complexe (η^*) du PLA et des PLAGMA contenant 0,18, 0,22, 0,25 et 0,44% d'anhydride maléique en fonction de la fréquence

La variation du module élastique (G') en fonction de la fréquence, du PLA et des PLAGMA contenant 0,18, 0,22, 0,25 et 0,44% d'anhydride maléique, est représentée dans la **figure 21**. De la même manière que pour la viscosité complexe, la présence d'anhydride maléique n'a pas affecté l'allure générale des courbes PLAGMA. On constate une diminution importante du module élastique de tous les PLA greffés. Pour un pourcentage fixe de POD, le module élastique G' augmente légèrement avec la teneur en anhydride maléique.

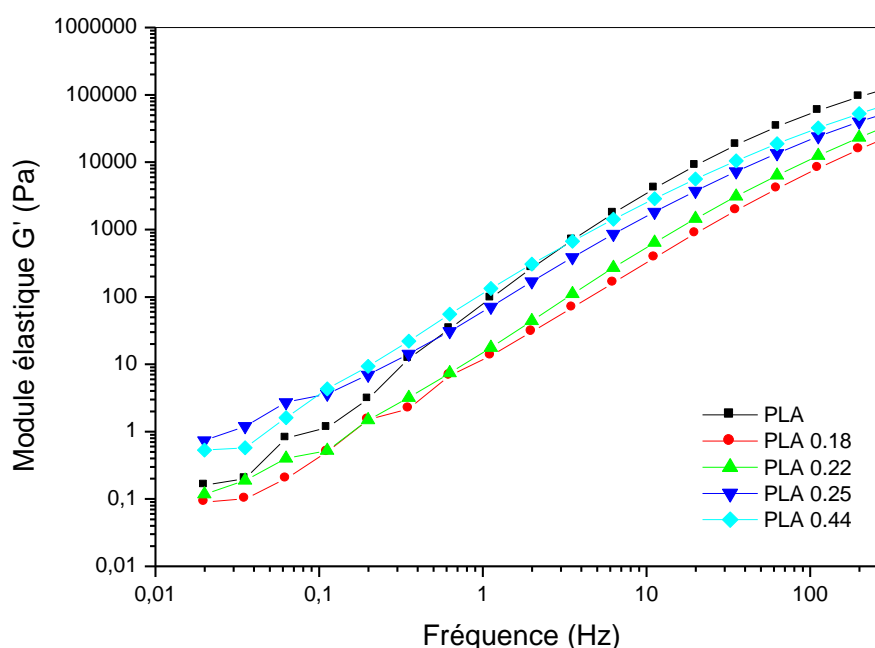


Figure 21: Variation du module élastique (G') du PLA et des PLAGMA contenant 0,18, 0,22, 0,25 et 0,44% d'anhydride maléique, en fonction de la fréquence

II. NANOBIOCOMPOSITES PLA/CLOISITES ET PLAGMA/CLOISITES

Les nanocomposites PLA/Cloisites et PLAGMA/Cloisites, préparés par extrusion, en incorporant 3% de nanocharges C30B et C20A ont été caractérisés afin de vérifier, d'une part, l'état de dispersion de ces dernières dans les différentes matrices, et d'autre part, d'étudier l'influence du PLAGMA sur cette dispersion.

II. 1. Microstructure et morphologie des mélanges binaires PLA/Cloisites et PLAGMA/Cloisites

La microstructure et la morphologie des nanobiocomposites sont typiquement étudiées en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à transmission (MET).

II. 1. 1. Analyse par Diffraction aux Rayons X(DRX)

La **figure 22** représente les diagrammes de diffraction des rayons X, dans la plage d'angles comprise entre 1 et 8°, de la Cloisite® 30B, du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLAGMA/C30B à un pourcentage massique fixe de l'argile.

Le diagramme DRX du PLA ne présente aucun pic entre 1 et 8°, alors que celui de la Cloisite®30B montre un pic à $2\theta = 4,87^\circ$ correspondant à une distance interlamellaire de

1.81nm. En raison de l'insertion des chaînes macromoléculaires du poly acide lactique dans les galeries de montmorillonite, la position du pic caractéristique de la Cloisite® 30B est décalée vers les faibles angles. En effet, celui-ci est détectée à $2\theta = 2.60^\circ$ correspondant à une distance interfoliaire de 3,39nm. Ce résultat est en accord avec celui enregistré par McLauchlin et al en travaillant sur les mêmes matériaux [7]. Le diagramme DRX du nanobiocomposite composé du PLA contenant 0,22% en masse d'anhydride maléique et de 3% de C30B est décalé vers les angles les plus faibles pour atteindre la valeur de $2,51^\circ$ correspondant à une distance interlamellaire de 3,51nm. De plus, avec l'ajout de l'anhydride maléique, le pic de diffraction du nanobiocomposite à matrice PLAGMA contenant 0.25% d'AM décale encore vers les angles les plus faibles pour atteindre $2,44^\circ$ correspondant à une distance interlamellaire de 3,62 nm. Enfin, la distance interfoliaire de l'échantillon contenant 0,44% d'AM est d'environ 3,39 nm, identique à celle du nanobiocomposite à matrice non greffée (PLA/C30B).

L'augmentation de l'espace interfoliaire de l'argile dans les nanobiocomposites est attribuée à l'intercalation des chaînes macromoléculaires du polymère à l'intérieur des couches du silicate. Une intercalation plus élevée signifie généralement un meilleur état de dispersion de l'argile organophile à l'intérieur de la matrice polymère.

Cependant, on observe une diminution significative de l'intensité du pic de diffraction des échantillons des nanobiocomposites en présence de l'anhydride maléique. L'ajout de l'AM a probablement permis la diffusion d'une quantité plus élevée de chaînes macromoléculaires du polymère à l'intérieur des galeries de l'argile, due à une meilleure compatibilité entre cette dernière et la matrice PLAGMA provoquant une augmentation du désordre de la structure du silicate lamellaire [8].

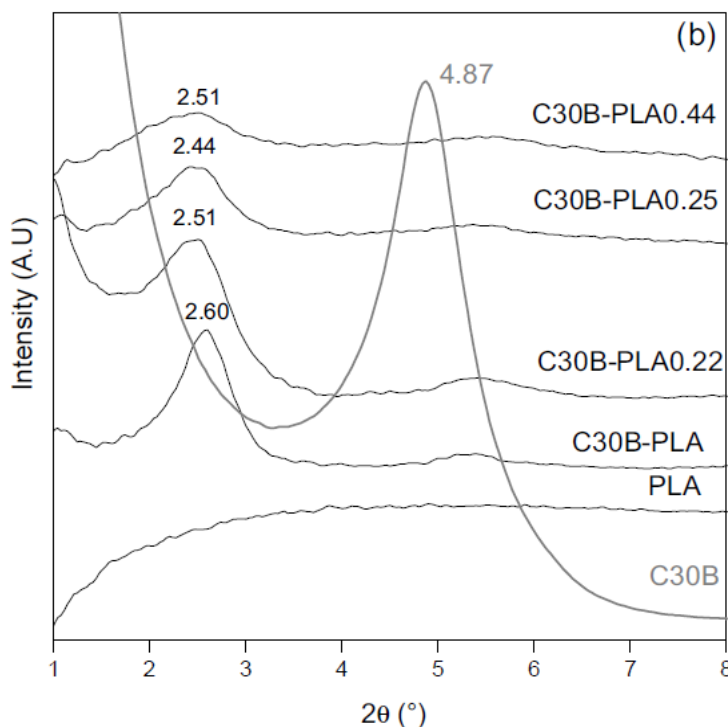


Figure 22 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la Cloisite® 30B, du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLAGMA/C30B

Les diagrammes de diffraction des rayons X de la Cloisite® 20A, du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLAGMA/C20A sont représentés en **figure 23**. Le diagramme DRX de la Cloisite® 20A montre clairement la présence d'un pic large et intense à $2\theta = 3,54^\circ$ qui correspond à une distance interfoliaire de 2,49 nm. Après l'incorporation de la Cloisite® 20A dans le PLA, le pic de diffraction est déplacé vers les faibles angles. En effet, celui-ci est détecté à $2\theta = 2,54$ correspondant à une distance interfoliaire de 3,47 nm. Cette augmentation de la distance interfoliaire indique que les chaînes du PLA ont été intercalées dans les galeries de la montmorillonite modifiée [9,10]. La présence d'anhydride maléique n'a pas affecté la position du pic de diffraction.

Toutefois, l'intensité du pic maximum des nanobiocomposites PLAGMA/C20A diminue avec l'augmentation du taux d'anhydride maléique. Cette proportionnalité entre la teneur en anhydride maléique et l'intensité du pic est due à l'intercalation et/ou l'exfoliation des feuillets de la Cloisite® 20A au sein de la matrice greffée, ce qui suggère la formation des structures partiellement exfoliées/partiellement intercalées [8,11].

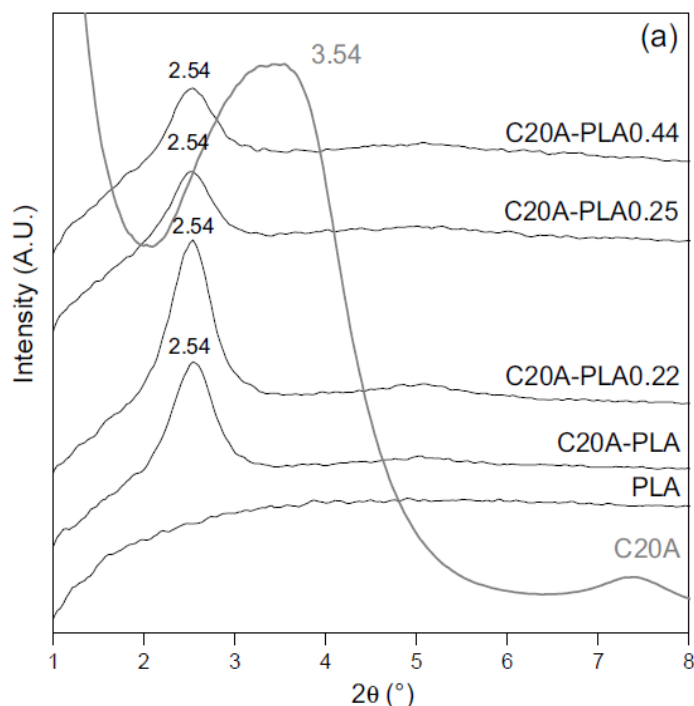


Figure 23 : Diagrammes de diffraction des rayons X de la Cloisite® 20A, du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLAgMA/C20A.

Les résultats de la diffraction des Rayons X indiquent une structure partiellement intercalée/partiellement exfoliée pour les deux nanobiocomposites à base des deux Cloisites® C30B et C20A. La distance interfoliaire de la nanocharge polaire C30B a augmenté de 1,58nm dans le nanobiocomposite PLA/C30B, par contre celle de la nanocharge apolaire C20A a augmenté de seulement 0,98nm. Le même résultat a été rapporté par Hyung et al [12], lorsqu'ils ont préparé le mélange en solution les nanobiocomposites PLA/Cloisites®. Les résultats DRX ont montré qu'après l'incorporation des trois différentes Cloisites® (C20A, C30B et C15A) dans la matrice PLA, le pic de diffraction de chaque Cloisite® décale vers les faibles angles indiquant ainsi une augmentation de la distance interfoliaire de 0,69nm pour la C15A, de 1,05nm pour la C20A et enfin de 2,22 nm pour la C30B. Ce qui se traduit par l'obtention de trois structures différentes : intercalée pour le nanobiocomposite PLA/15A, partiellement exfoliée/partiellement intercalée pour le nanobiocomposite PLA/C20A et exfoliée pour le nanobiocomposite PLA/C30B.

II. 1. 2. Analyse par Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Afin de compléter les informations obtenues par la diffraction des rayons X et de nous renseigner sur l'état de dispersion des deux nanocharges organophiles C30B et C20A dans les

matrices PLA et PLAGMA, les nanocomposites ont été observés par la microscopie électronique à transmission (MET).

Les clichés MET du PLA/C30B et du PLAGMA/C30B sont présentés sur la **figure 24**. Les clichés du nanocomposite PLA/C30B à faible grossissement (**figure 24a**) montre clairement que la plupart des feuillets sont relativement dispersés et exfoliés, des structures intercalées et des tactoïdes peuvent également être observés. La structure du nanocomposite semble donc être plutôt intercalée/exfoliée. Ce résultat peut être dû à la compatibilité et les interactions de surface entre les chaînes du PLA et les groupes hydroxyles de la C30B qui facilitent la séparation des couches de silicates [13]. Une structure semblable a été observée par Zaidi et al. lors de l'analyse par MET d'un polylactide/C30B préparé à l'état fondu [14]. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X.

La structure du nanocomposite PLAGMA/C30B contenant 0,44% d'anhydride maléique a également été observée par MET (**figure 24b**). Le cliché montre clairement la présence d'agrégats et l'absence de feuillets isolés. Ces résultats pourraient être attribués à la forte réactivité entre les acides carboxyliques de l'anhydride maléique et les groupements hydroxyles de la Cloisite® 30B, générant ainsi, l'arrachement de surfactant de la nanocharge et par conséquent la ré-agrégation des feuillets.

Ce phénomène de réagrégation a également été observé par Li et Ha lors de leur étude menée sur la nanostructure de nanocomposites Poly (éthylène-co-vinyl acétate)/Cloisites® [15]. Les résultats d'analyses DRX et MET effectuées sur les différents nanocomposites à base d'éthylène-co-vinyl acétate (EVA) et des trois différentes Cloisites® ont montré trois types de structures: une structure intercalée pour le nanocomposite EVA/C10A, exfoliée pour le nanocomposite EVA/C30B et enfin une structure partiellement exfoliée pour le nanocomposite EVA/C6A. L'introduction de l'anhydride maléique dans la matrice EVA a montré par MET et DRX l'amélioration de la dispersion de C6A et C10A menant à l'obtention de nanocomposites exfoliés et la réagrégation des feuillets de la Cloisite® 30B dans le nanocomposite EVAGMA/C30B.

Ce phénomène de réagrégation peut aussi être expliqué par la dégradation du surfactant de la Cloisite®30B pendant le processus de mise en œuvre, conduisant à la réduction de la distance interfoliaire et par conséquent la formation des agrégats. De plus, le produit de dégradation de la C30B peut réduire l'affinité entre la matrice et la charge et ainsi diminuer l'adhésion interfaciale [16].

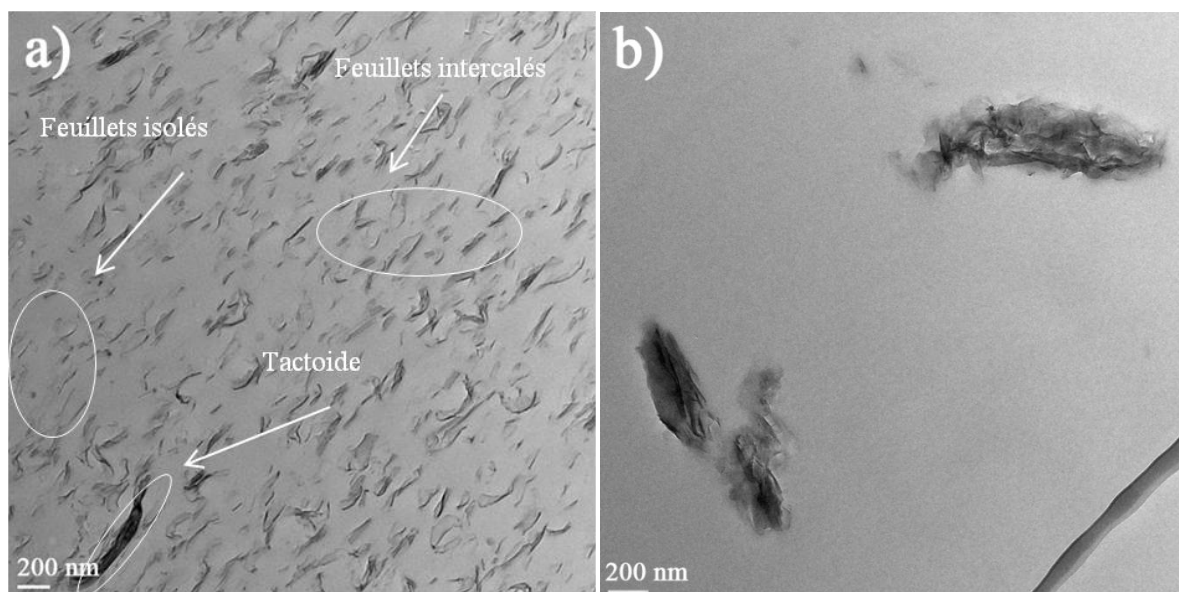


Figure 24: Clichés de microscopie électronique à transmission des nanobiocomposites PLA/C30B (a) et PLA0,44/C30B (b)

Sur un cliché MET de nanobiocomposite PLA/C20A représenté en **figure 25**, les distances nanométriques moyennes entre deux tactoïdes et entre deux feuillets d'argile ont été mesurées. Les résultats de cette mesure ont donné une distance nanométrique moyenne de 65nm entre deux tactoïdes et d'environ 3,75nm entre deux feuillets. Sachant que la distance interfoliaire de la Cloisite® 20A obtenue par les résultats DRX est de 2,57nm, la distance interlamellaire augmente de 2,57 à 3,75 nm confirmant ainsi l'intercalation des chaînes macromoléculaires de PLA entre les feuillets de la C20A.

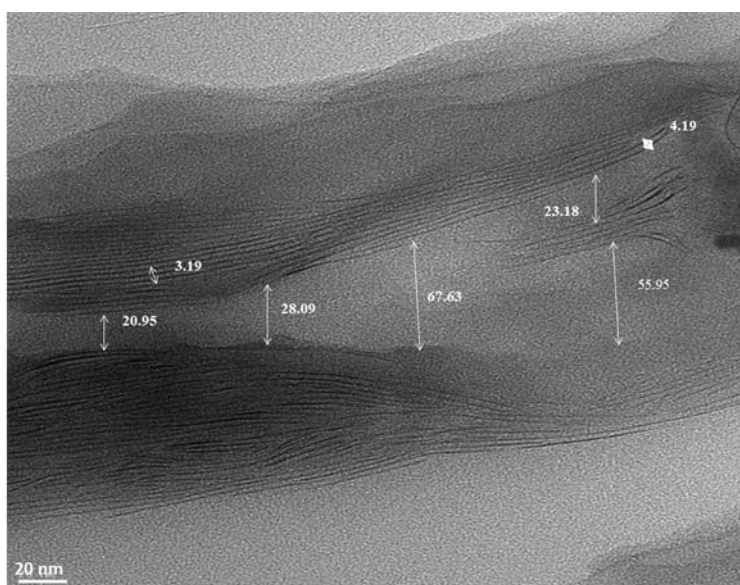


Figure 25 : Cliché de microscopie électronique à transmission du nanobiocomposite PLA/C20A

Les images de microscopie électronique à transmission (MET) montrées dans la **figure 26** correspondent aux nanobiocomposites PLA/C20A et PLA_{0,44}/C20A.

Sur le cliché MET représentant le nanobiocomposite PLA/C20A (**figure 26(c)**), on voit clairement la présence de feuillets isolés, intercalés et l'empilement de quelques couches de la nanocharge. Le cliché MET du nanobiocomposite PLA_{0,44}/C20A illustré en **figure 26(d)** montre, de la même manière que le cliché du nanobiocomposite PLA/C20A, la présence de feuillets délamérés et l'empilement de quelques couches de la Cloisite® 20A. Les deux clichés MET montrent une structure partiellement intercalée/partiellement exfoliée dans les deux nanobiocomposites. Ces résultats concordent bien avec ceux obtenus par DRX.

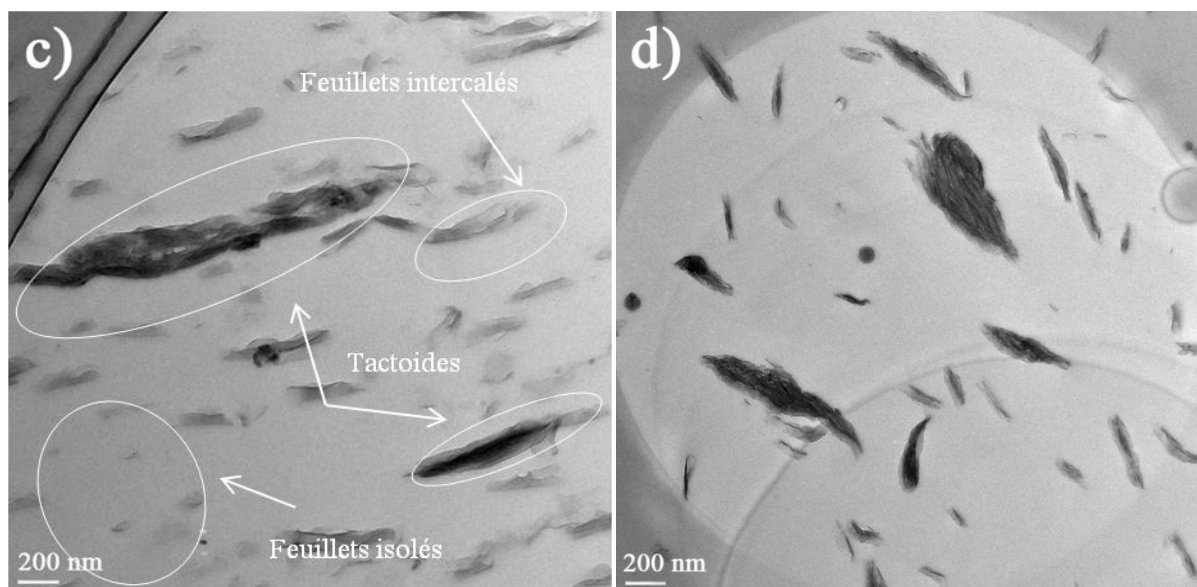


Figure 26 : Clichés de microscopie électronique à transmission des nanobiocomposites PLA/C20A (c) et PLA_{0,44}/C20A (d)

II. 1. 3. Comportement rhéologique en dynamique

La rhéométrie dynamique est un outil de choix pour caractériser l'état de dispersion d'une argile dans une matrice polymère. En rhéologie, le comportement viscoélastique des nanobiocomposites dépend fortement des interactions entre les nanocharges d'une part, et entre la matrice et les nanocharges d'autre part. Ainsi, il fournit des informations utiles sur la structure des nanocomposites [17,18].

Les propriétés viscoélastiques des nanobiocomposites à matrice PLAGMA ont été évaluées comparativement à celles des nanobiocomposites à matrice PLA.

La **figure 27** illustre la variation de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLAGMA/C30B à différents taux d'anhydride maléique contenant 3% de C30B.

La viscosité complexe du PLA ne change pas aux faibles fréquences indiquant un comportement Newtonien, qui est ensuite suivie d'une réaction de fluidification par cisaillement supérieur dans le domaine des fortes fréquences.

Aux hautes fréquences, on remarque un comportement viscoélastique de tous les nanobiocomposites semblable à celui du PLA, attribué à la réponse viscoélastique de la matrice. Aux faibles fréquences, on remarque une remontée de la viscosité complexe du nanobiocomposite PLA/C30B présentant un comportement de type pseudo-solide. Ce phénomène se traduit, par l'augmentation du temps de relaxation des mobilités moléculaires dû à l'encombrement induit par la nanocharge dispersée, et par les interactions créées entre la matrice et les nanofeuillets [17,19].

Dans le nanobiocomposite à matrice PLAGMA contenant 0,22% d'anhydride maléique, une diminution remarquable de la viscosité est observée sur toute la gamme de fréquence indiquant le passage du nanobiocomposite d'un comportement "pseudo-solide" à un comportement "pseudo-liquide". L'augmentation du taux d'anhydride maléique dans le PLA provoque une diminution assez importante de la viscosité complexe des nanocomposites PLAGMA/C30B. Cela peut être dû à la non compatibilité entre la matrice modifiée et la Cloisite® 30B provoquant la réaggrégation de ses feuillets.

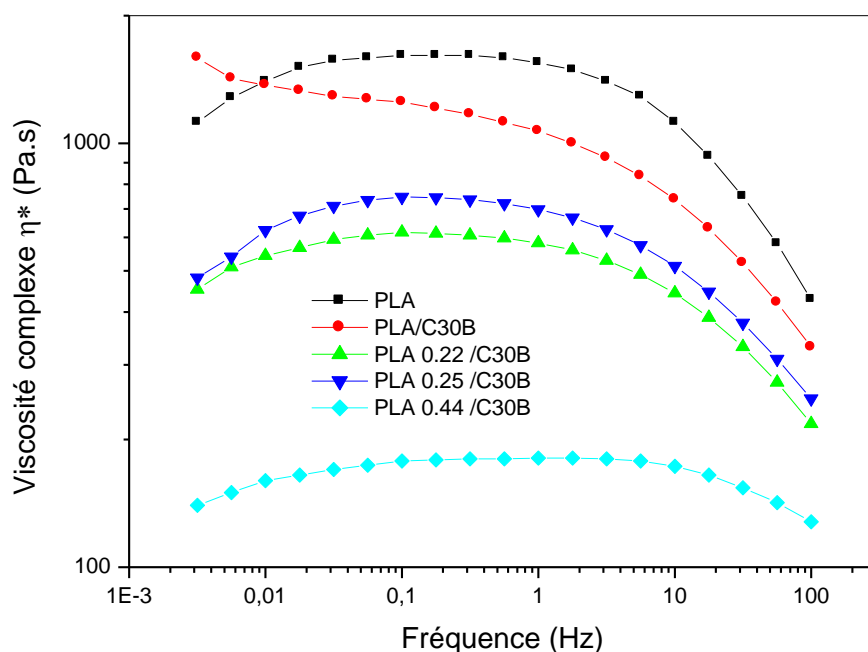


Figure 27 : Variation de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence, du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLAGMA/C30B

La variation du module élastique G' en fonction de la fréquence du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLAgMA/C30B à différents taux d'anhydride maléique, contenant 3% de Cloisite® 30B, est représentée dans la **figure 28**.

Pour le PLA, le module élastique G' augmente en fonction de la fréquence. L'introduction de 3 % en poids de C30B dans la matrice provoque une augmentation du module élastique G' , avec une diminution progressive de la pente donnant lieu à la formation d'un plateau aux fréquences les plus basses. En effet, le module élastique du nanobiocomposite PLA/C30B, quasiment indépendant de la fréquence lorsque cette dernière est très basse, est une caractéristique évidente d'un comportement "pseudo-solide". L'augmentation du module élastique G' et l'apparition d'un plateau aux basses fréquences est une indication de la bonne dispersion de la Cloisite® 30B dans la matrice PLA, corroborant ainsi les résultats obtenus par DRX et TEM. Des comportements rhéologiques similaires ont été observés dans les nanocomposites polymères/argiles [10,20,21].

La présence de 0,22% d'anhydride maléique dans le PLA0,22/C30B diminue le module élastique du PLA sur toute la gamme de fréquence montrant ainsi un comportement newtonien comme celui du PLA.

La diminution du module G' est plus accentuée avec l'augmentation du pourcentage d'anhydride maléique, attribuée à la mauvaise interaction entre le PLA et la C30B en présence d'anhydride maléique.

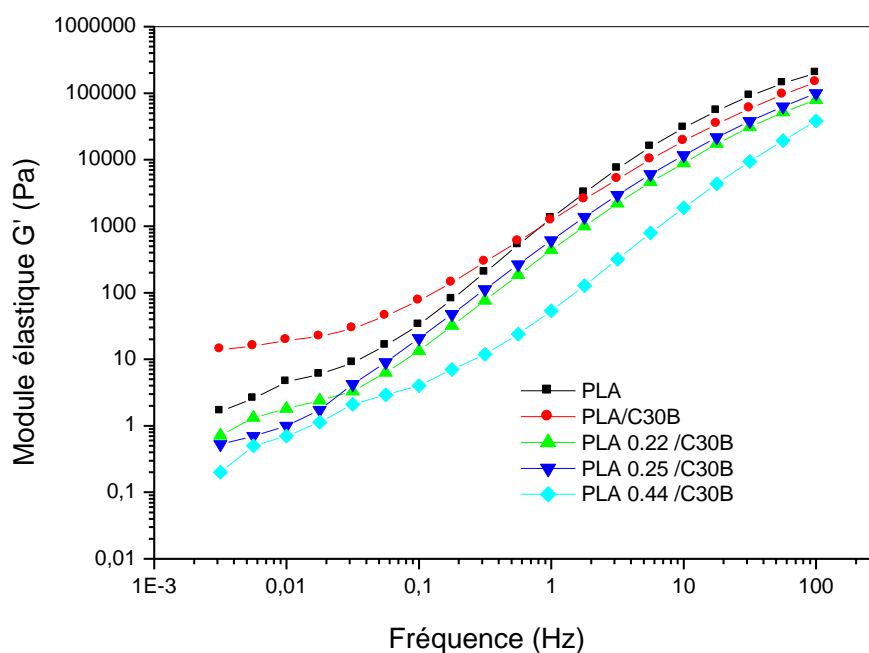


Figure 28 : Variation du module élastique G' en fonction de la fréquence, du PLA et des nanobiocomposites PLA/ C30B et PLAGMA/C30B

Contrairement à la Cloisite® 30B, l'introduction de la C20A dans la matrice PLA, conduit à une remontée de la viscosité complexe aux basses fréquences (**figure 29**). Pour des fréquences plus élevées, cette viscosité tend vers les mêmes valeurs que celles de la matrice PLA. Aux basses fréquences, le comportement du nanobiocomposite de type "pseudo-liquide" de la matrice évolue vers un comportement de type "pseudo-solide" en présence de la Cloisite® 20A [22].

Dans le cas des nanobiocomposites à matrice greffée, PLAGMA, la viscosité complexe augmente avec l'augmentation de la concentration en AM. Cette augmentation de la viscosité est attribuée à la formation d'un réseau de charge qui ralentit l'écoulement du polymère.

Une viscosité complexe plus élevée indique une bonne dispersion de la nanocharge au sein de la matrice polymère.

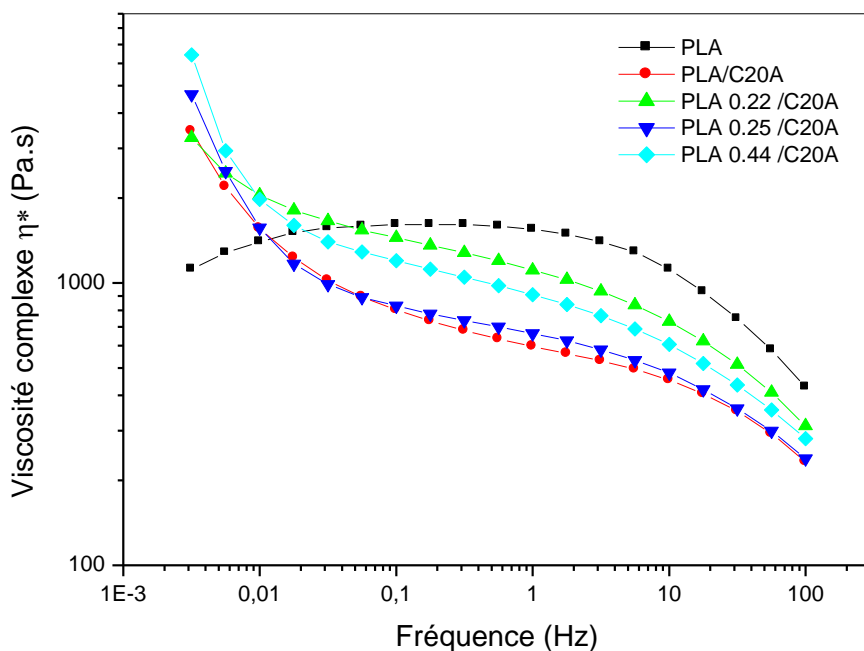


Figure 29 : Variation de la viscosité complexe η^* , en fonction de la fréquence, du PLA, du PLA/ C20A et du PLAGMA/C20A

La **figure 30** illustre la variation du module élastique G' en fonction de la fréquence du PLA et des nanobiocomposites PLA/ C20A et PLAGMA/C20A à différents taux d'anhydride maléique, contenant 3 % de C20A.

L'incorporation de la Cloisite® 20A dans la matrice PLA, conduit à une déviation progressive de la pente de G' aux basses fréquences indiquant un passage du comportement newtonien du PLA vers un comportement de type "pseudo-solide" donnant lieu à la formation d'un plateau. Une augmentation assez importante du module élastique G' est également observée en présence de la Cloisite® 20A dans le domaine des basses fréquences, mettant ainsi en évidence la bonne dispersion de la nanocharge dans la matrice PLA.

Dans le cas des nanobiocomposites à base de PLAGMA, le module élastique G' augmente avec le taux d'anhydride maléique dans le domaine des faibles fréquences indiquant ainsi une meilleure exfoliation de la C20A dans la matrice PLAGMA. Ces résultats sont en accord avec les observations TEM et peuvent être expliqués par un effet appelé « peeling off ». En effet, après l'insertion des chaînes de polymère entre les couches minérales de la C20A, les groupements carbonyles d'anhydride maléique les repoussent et les poussent à peler. Borse et Kamal [23] ont signalé que le processus de peeling dans les systèmes polymère

/ argile a été initiée par l'intercalation de polymère dans les espaces interfoliaires des couches de silicate, résultant en un degré élevé d'exfoliation.

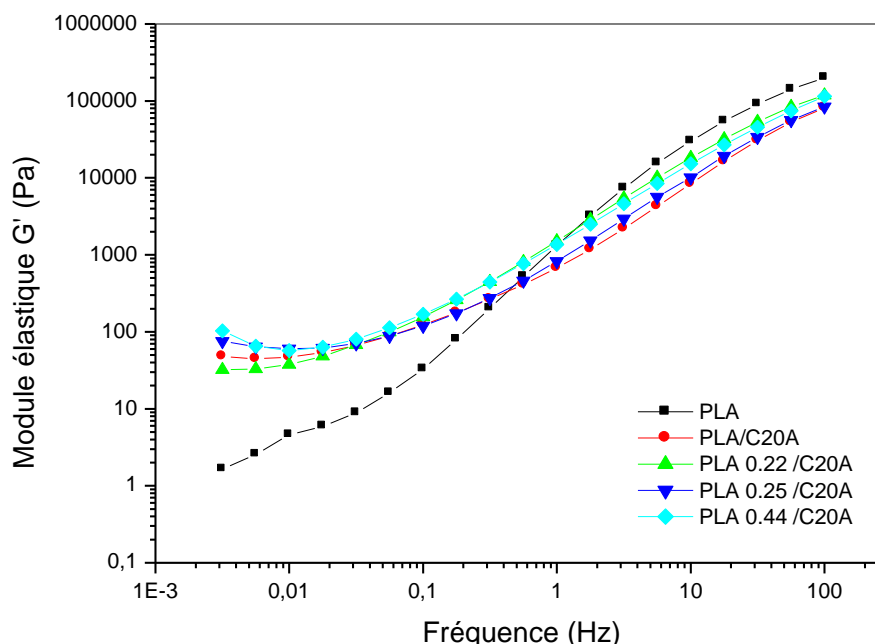


Figure 30 : Variation du module élastique G' , en fonction de la fréquence du PLA, du PLA/ C20A et du PLAgMA/C20A

Ces résultats sont en accord avec ceux décrits dans la littérature [21,24] et corroborent les résultats observés par TEM et DRX, à savoir, une meilleure dispersion de la Cloisite® 20A et une réaggrégation des feuillets de la Cloisite® 30B en présence d'anhydride maléique dans les chaînes du PLA. À partir de ces résultats, on peut conclure que la Cloisite® 20A est un renfort de choix pour un PLA greffé anhydride maléique.

La prédiction du comportement viscoélastique d'un nanocomposite en régime linéaire à partir des propriétés de ces constituants, de la structure adoptée par les charges et de la fraction volumique est un sujet très étudié dans la littérature [25]. Différentes théories sur le renforcement ont vu le jour et cherchent à décrire les phénomènes de renforcement dans les nanocomposites par une succession de modèles. Parmi eux, nous distinguons l'approche hydrodynamique et les modèles rhéologiques.

II. 1. 4. Approche hydrodynamique

L'approche hydrodynamique a pour base l'effet hydrodynamique des charges dans un fluide défini par Einstein [26]. Ce modèle donne une description de la viscosité en fonction de la fraction volumique en charges dans une solution colloïdale diluée. La viscosité est ainsi définie par :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 V_p) \dots \dots \dots (05)$$

où η^0 est une viscosité constante du milieu continu et V_p est la fraction volumique en charges.

Cette loi a été transposée au module d'un élastomère chargé par Swallowood:

$$E = E_0 (1 + 2.5 V_p) \dots \dots \dots (06)$$

où E est le module d'Young. Cette équation n'est cependant valable que pour les systèmes très dilués. Guth et Gold ont développé cette équation en ajoutant un terme d'ordre deux qui prend en compte les interactions entre particules pour des systèmes plus concentrés[27] :

$$E = E_0 (1 + 2.5V_p + BV_p^2) \dots \dots \dots (07)$$

où B représente un préfacteur qui vaut 14.1 dans le cas des particules sphériques. Guth améliora cette expression en tenant compte de l'aggrégation et de l'anisotropie des charges introduites:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 0.67 p V_p + 1.62 p^2 V_p^2 \dots \dots \dots (08)$$

où p est un facteur d'aspect défini comme le rapport des axes d'une ellipse qui enveloppe l'aggrégat. Pour les forts taux de charges, une approximation de Padé développant l'équation précédente à un ordre supérieur à 2 a été proposée

$$E = E_0 (1 + 2.5V_p + 5 V_p^2 + \dots) = E_0 \left(1 + \frac{2.5V_p}{1 - 2V_p}\right) \dots \dots \dots (09)$$

II. 1. 5. Modèles rhéologiques

Les modèles rhéologiques sont les modèles les plus simples pour évaluer le renforcement et consistent à utiliser des moyennes pondérées par des fractions respectives des différentes phases. Parmi eux, le modèle de Takayanagi [28] est le plus connu et se base sur une association parallèle/série de deux phases (renfort + matrice).

Sur la **figure 31**, nous avons représenté le facteur de renforcement défini comme étant le rapport entre le module élastique du nanobiocomposite et le module élastique de la matrice vierge. Aux faibles fréquences, le facteur de renforcement des nanobiocomposite à base de PLA et de PLAGMA est plus important en présence de la Cloisite® 20A, comparé à celui obtenu en présence de la Cloisite® 30B. Ce résultat confirme, une fois de plus la bonne dispersion des Cloisites® 20A et 30B dans la matrice PLA d'une part, et l'amélioration de l'état de dispersion de la C20A et la réaggrégation de la C30B dans la matrice PLAGMA d'autre part.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par TEM montrant la réaggrégation de la C30B en présence d'anhydride maléique dans les chaînes du PLA.

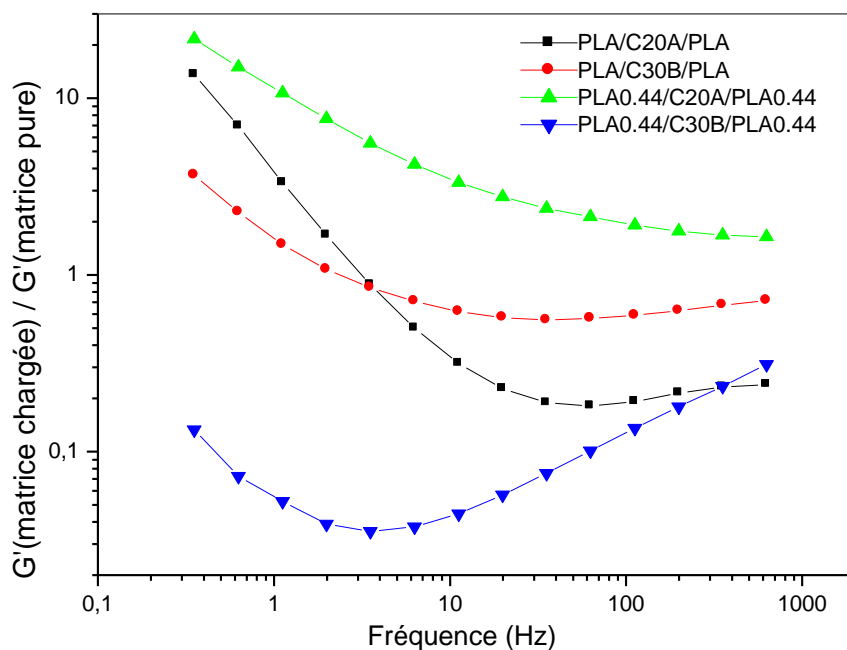


Figure 31 : Variation du facteur de renforcement du module élastique en fonction de la fréquence des nanobiocomposites PLA/Cloisite et PLA0,44/Cloisite

La théorie qui peut décrire nos résultats est celle proposée par Guth et Gold et révisée par Guth (**équation 08**).

Selon cette théorie, nous notons que la valeur du module élastique G' du nanobiocomposite est étroitement liée à celle du facteur de forme p . Plus le facteur de forme p est grand, plus le module élastique est élevé. Dans notre cas, le facteur de forme serait plus grand lorsque l'exfoliation des feuilles est atteinte, ce qui entraîne un module élastique supérieur, et donc un facteur de renforcement $G'_{\text{nanocomposite}} / G'_{\text{matrice}}$ supérieur.

En général, le bon niveau de dispersion des argiles est attribué aux fortes interactions entre les groupements carbonyles du PLA et les groupements hydroxyles situés dans le surfactant de l'argile et / ou à la surface des couches de silicate [29] ; il peut aussi être lié à la différence dans le rapport d'aspect des plaquettes de silice, capables de créer une zone de contact plus élevée favorisant les interactions polymère / charge [30].

En résumé, dans les nanobiocomposites à matrice PLA, les résultats obtenus par MET sont en bon accord avec ceux observés par DRX et rhéologie. Cependant, dans les nanobiocomposites à matrice PLAGMA, les résultats obtenus par MET ne concordent pas avec ceux de la DRX mais corroborent très bien ceux des tests rhéologiques.

Considérant toutes ces observations, nous avons conclu que les résultats obtenus par TEM et rhéologie sont les plus fiables.

II. 2. Analyse thermique

II. 2. 1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique est une propriété typique pour laquelle la morphologie du nanocomposite joue un rôle important [31]. La stabilité thermique des matériaux polymères est généralement étudiée par ATG et la perte de masse due à la formation de produits volatiles lors de la dégradation à haute température est examinée en fonction de la température. En général, l'incorporation d'argile dans la matrice polymère a pour objectif d'améliorer la stabilité thermique en jouant un rôle isolant et barrière à la volatilisation lors de la décomposition [32].

La **figure 32** représente les courbes thermogravimétriques du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLAGMA/C30B. La dégradation thermique des différents échantillons se fait en une seule étape. En effet, un palier est observé dans le domaine de température allant de l'ambiante jusqu'à la température de début de décomposition ($T=313^{\circ}\text{C}$). Au-delà de cette température de début de décomposition, on note une chute brutale de la masse, attribuée à la scission des chaînes polymériques du PLA. A partir de 390°C , la masse reste stable et traduit la dégradation totale du polymère. Cette masse obtenue à la fin de la dégradation thermique constitue le résidu de matière inorganique appelé « char ».

L'introduction de la Cloisite® 30B dans la matrice PLA améliore la stabilité thermique du PLA. Cette amélioration peut être attribuée au rassemblement ablatif des couches de silicates produites sur la surface de nanobiocomposite créant ainsi une barrière physique, protectrice sur la surface du poly acide lactique [33]. Pour ce type de matériaux

nanobiocomposites, les résultats qualitatifs et quantitatifs sont en accord avec ceux rapportés par Krishnamachari et al.[34] qui ont obtenu une amélioration de la stabilité thermique du PLA après l'incorporation de 3% en masse de la Cloisite® 30B.

Mohapatra et al. [35] ont montré que l'incorporation de la C30B diminue la température de début et de fin de décomposition du PLA. Ce résultat est probablement dû à la décomposition accélérée de surfactant (methyl tallow bis-2-hydroxyethyl) contenant le groupement -OH de la Cloisite® 30B qui accélère par la suite la décomposition du PLA.

La présence de l'anhydride maléique ne semble pas avoir affecté la température de début de décomposition du PLA mais diminue légèrement celle de la fin de décomposition des nanobiocomposites PLAGMA/C30B.

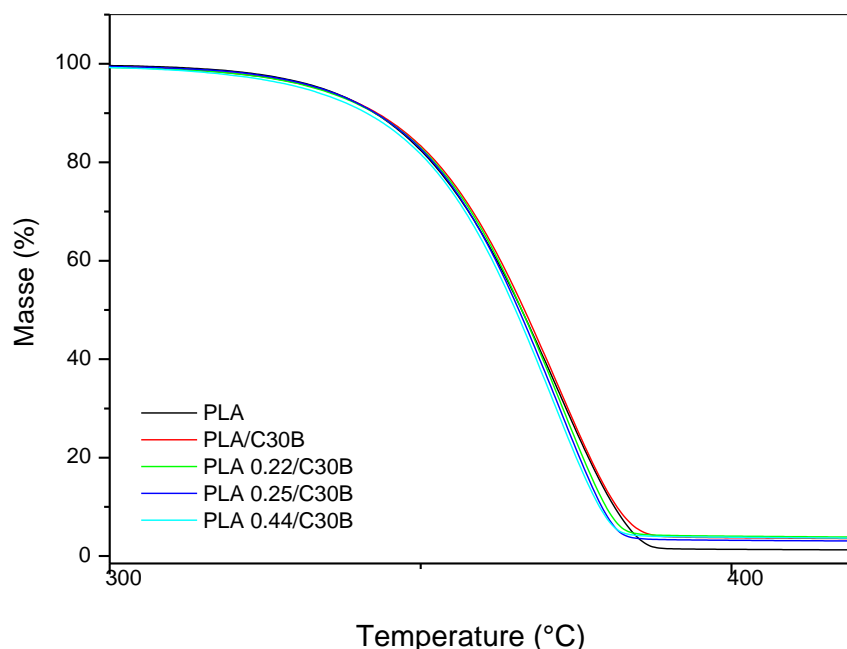


Figure 32: Variation de la masse en fonction de la température du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLAGMA/C30B

Les thermogrammes du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLAGMA/C20A sont représentées en **figure 33**. Le PLA et l'ensemble des nanobiocomposites à base du PLA et/ou du PLAGMA se dégradent en une seule étape. La dégradation commence approximativement à 314°C. Aux basses températures, la stabilité thermique des nanobiocomposites n'est pas affectée avec l'incorporation de la charge organophile, avec ou sans la présence de l'anhydride maléique.

La stabilité thermique de nanobiocomposite PLA/C20A diminue à 75% de perte de masse du processus de dégradation (T dégradation 75%). Le même comportement thermique a été observé par Ogata et al. [36] dans les nanobiocomposites PLA / argile : les argiles empêchent la dégradation des structures cristallines de PLA hybride, aux basses températures et agissent comme accélératrices de la dégradation, aux plus hautes températures.

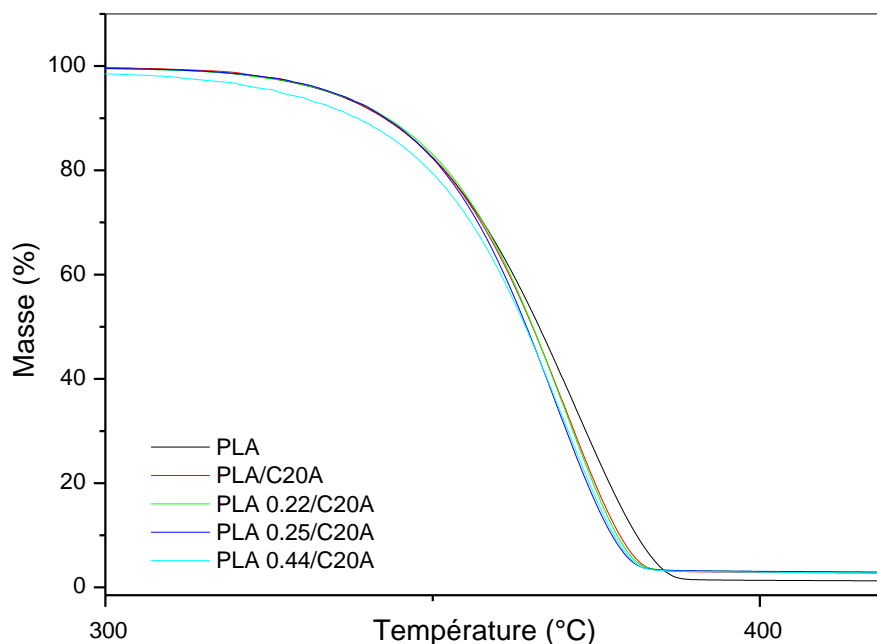


Figure 33: Variation de la masse en fonction de la température du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLAGMA/C20A

Le **tableau XIII** présente la fraction non volatile à 390°C (résidu) du PLA, du PLA/C20A et du PLA/C30B. Le taux de résidu à 390°C après décomposition complète des nanobiocomposites PLA/Cloisites® est supérieur à celui du PLA vierge. Cette augmentation est due à la matière inorganique alors que PLA s'est presque totalement dégradé. Toutefois, le taux de résidu à 390°C du nanobiocomposite PLA/C30B est plus important que celui du nanobiocomposite PLA/C20A, probablement dû à la différence entre les surfactants caractérisant ces deux Cloisites®.

Tableau XIII : Fraction non volatile du PLA pur et des nanobiocomposites PLA/Cloisites®

Formulation	Résidu à 390°C (%)
PLA	1,48
PLA/C20A	2,97
PLA/C30B	3,90

II. 2. 2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Les thermogrammes DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLAGMA/C30B lors du deuxième chauffage sont représentés sur la **figure 34**.

La superposition des diagrammes DSC du PLA et des nanobiocomposites montre une diminution de l'intensité du pic de cristallinité et celle du pic de fusion avec l'addition de la Cloisite® 30B.

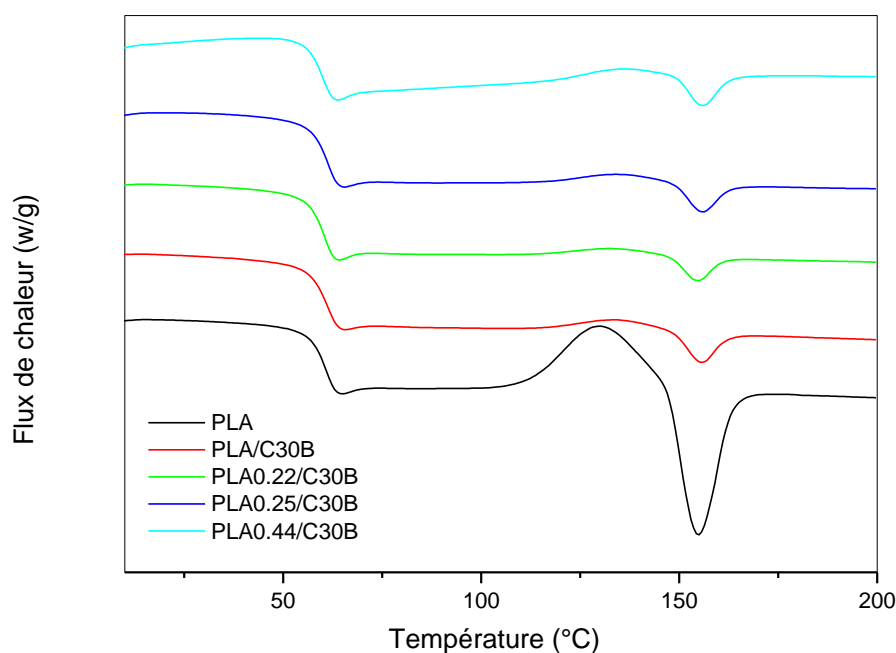


Figure 34: Courbes DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA0,44/C30B

La **figure 35** représente les thermogrammes DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLAGMA/C20A. On voit clairement que l'incorporation de 3% en masse de la Cloisite® 20A diminue considérablement l'intensité du pic de cristallinité et celle du pic de fusion du PLA. De plus, la présence d'anhydride maléique augmente légèrement l'exotherme de cristallisation et l'endotherme de fusion du nanobiocomposite PLA/C20A.

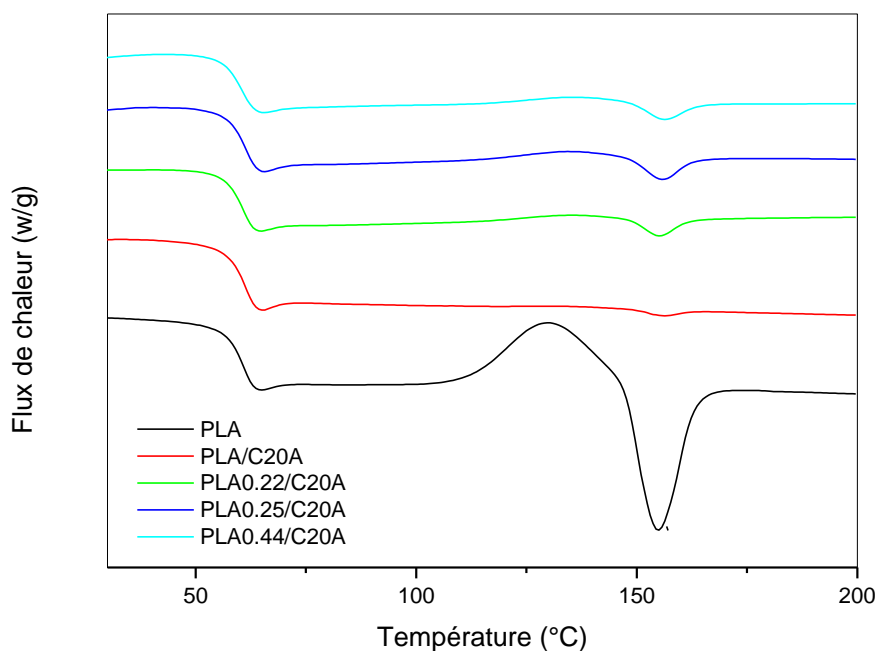


Figure 35 : Courbes DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLAGMA/C20A

En comparant les thermogrammes des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/C30B, on peut conclure que les intensités des pics de cristallinité et de fusion sont plus importantes pour la C30B que pour la C20A. La présence d'anhydride maléique semble n'avoir pas affecté l'allure générale du thermogramme du nanobiocomposite PLA/C30B. Contrairement à la Cloisite® 30B, l'incorporation de la Cloisite® 20A dans le PLA maléinisé augmente légèrement l'intensité du pic de cristallinité et celle du pic de fusion de PLA/C20A.

Le **tableau XIV** regroupe les valeurs de la température de transition vitreuse (T_g), la température de fusion (T_f) et le taux de cristallinité (χ_c) du PLA et des nanobiocomposites à base de PLA et de PLAGMA contenant 0,44% d'AM, en présence des deux Cloisites® C30B et C20A.

Les résultats regroupés dans le **tableau XIV** indiquent que l'incorporation de 3% en masse des deux nanocharges organophiles C20A et C30B en absence ou en présence d'anhydride maléique n'affecte pas la température de transition vitreuse et la température de fusion. Ces résultats sont en accord avec les résultats rapportés en littérature [37,38].

Cependant, le taux de cristallinité (χ_c) des échantillons nanobiocomposites PLA/Cloisites® et PLA0,44/Cloisites® est plus faible que celui du PLA. Cette diminution est plus accentuée en absence d'anhydride maléique. Ce résultat peut être attribué à la bonne dispersion des deux Cloisites® au sein de la matrice PLA de part de bonnes interactions entre

les chaînes macromoléculaires du PLA et les feuillets de l'argile, qui par conséquent empêchent les chaînes du PLA à cristalliser [8].

Tableau XIV : Valeurs de Tg, Tf et χ_c obtenues par DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/Cloisites et PLA0,44/Cloisites

Formulations	Tg (°C)	Tf (°C)	X c (%)
PLA	59,9	154,4	12,6
PLA/C30B	60,2	155,2	1,6
PLA0,44/C30B	58,3	155,7	2,5
PLA/C20A	59,7	156,0	0,3
PLA0,44/C20A	59,3	156,0	1,4

La température de fusion des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/C30B se trouve augmentée pour les deux nanobiocomposites de 1 à 2°C. Cependant, l'intensité du pic de fusion dans le nanobiocomposite PLA/C20A est faible par rapport à celle du nanobiocomposite PLA/C30B (figure 10 (a, b)). La présence de l'anhydride maléique n'a pas d'effet sur la température de fusion dans le nanobiocomposite avec la charge C30B. Contrairement à la Cloisite® 30B, l'incorporation de la Cloisite® 20A dans le PLA maléinisé augmente légèrement l'intensité du pic de fusion du nanobiocomposite PLA/C20A.

III. LES NANOBIOCOMPOSITES PLA/PLA0,44/CLOISITES®

Dans cette partie, nous allons étudier l'état de dispersion des deux nanocharges organophiles (C30B et C20A) au sein de la matrice compatibilisée PLA/PLA0,44.

III. 1. Microstructure et morphologie des mélanges ternaires PLA/PLA0,44/Cloisites®

III. 1. 1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La **figure 36** montre les diagrammes de diffraction des rayons X dans la plage d'angle 2 θ comprise entre 1 et 8°, de la Cloisite® 30B et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/PLA0,44/C30B.

L'introduction de la C30B dans la matrice PLA, conduit au décalage du pic de diffraction vers les plus faibles angles, pour atteindre 1,81°, correspondant à une distance interlamellaire de l'ordre de 4,87nm. Cette augmentation de la distance interfoliaire est due à l'intercalation des chaînes macromoléculaires du poly acide lactique entre les galeries de la

Cloisite® 30B [7,39]. L'ajout du compatibilisant n'affecte ni la position ni l'intensité du pic de diffraction de nanobiocomposite PLA/C30B.

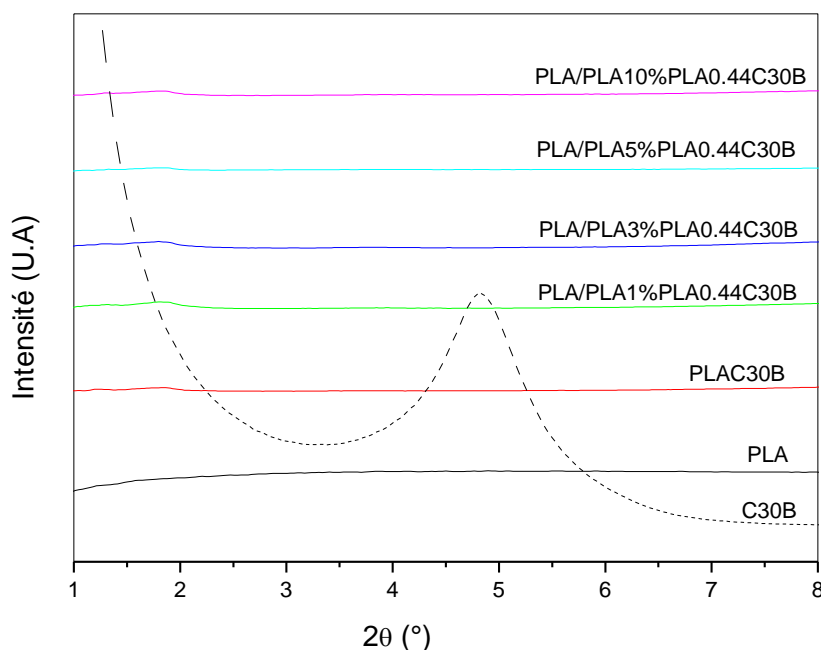


Figure 36 : Diagrammes de diffraction des rayons X, du PLA, de la Cloisite® 30B et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/PLA0,44/C30B

Les diagrammes de diffraction des rayons X dans la plage d'angle 2θ comprise entre 1 et 8°, de la Cloisite® 20A et des nanobiocomposites PLA/C20A avec et sans la présence du compatibilisant sont représentés dans la **figure 37**.

En raison de l'insertion des chaînes macromoléculaires du poly acide lactique dans les galeries de la montmorillonite, la position du pic caractéristique de la Cloisite® 20A est décalée vers les faibles angles, pour atteindre la valeur de 1,79° correspondant à une distance interfoliaire de 4,93 nm. La position du pic de diffraction de nanobiocomposite PLA/C20A n'est pas décalée en présence du compatibilisant PLA0,44, cependant, son intensité semble avoir augmenté légèrement en fonction du taux de PLA0,44.

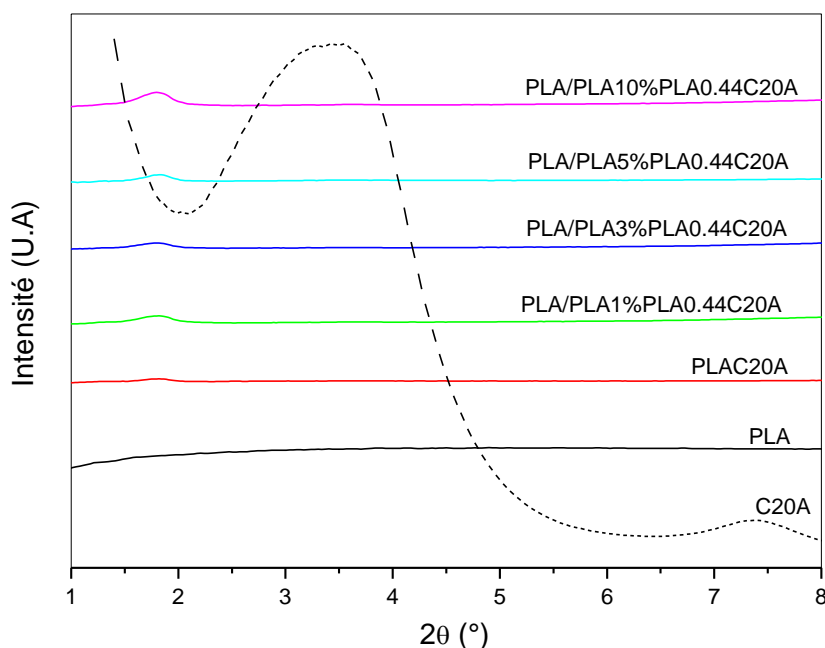


Figure 37 : Diagrammes de diffraction des rayons X, du PLA, de la Cloisite® 20A et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/PLA0,44/C20A

III. 1. 2. Comportement rhéologique en dynamique

L'évolution de la viscosité complexe η^* du PLA et des nanobiocomposites PLA / C30B et PLA/PLA0,44/C30B à différents taux de compatibilisant 1, 3, 5 et 10% en masse, en fonction de la fréquence est présentée en **figure 38**.

Il apparaît que la viscosité complexe η^* du nanobiocomposite PLA/C30B augmente sur toute la gamme de fréquence et qu'aucune déviation de la pente n'est visible, quelle que soit la fréquence. L'ajout de 1% de compatibilisant diminue la viscosité du nanobiocomposite. De plus, la viscosité complexe diminue avec l'augmentation de la teneur en compatibilisant. Cette diminution de la viscosité complexe du nanobiocomposite PLA/C30B en présence du compatibilisant PLA0,44 indique probablement la mauvaise compatibilité entre la matrice PLA/PLA0,44 et la nanocharge C30B.

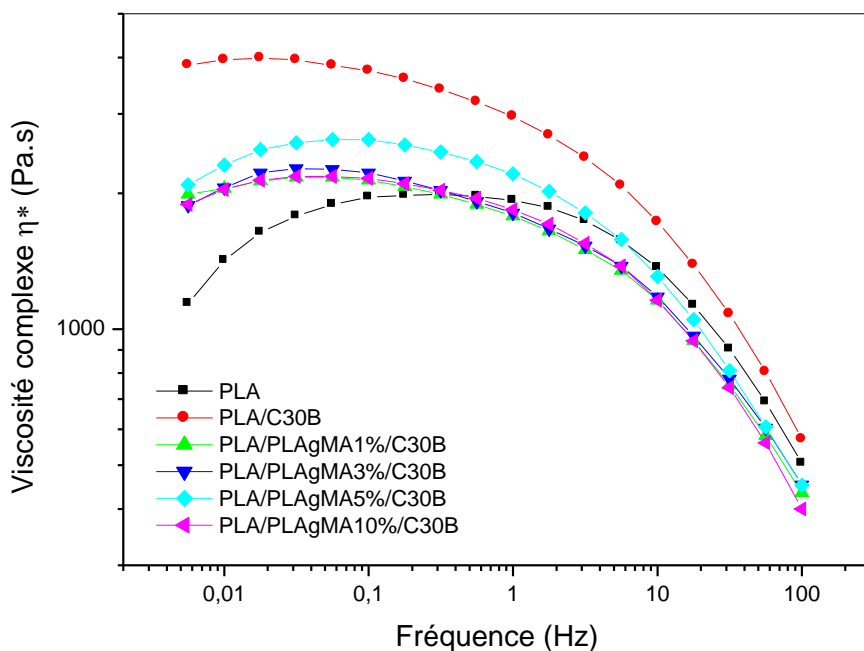


Figure 38 : Variation de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence, du PLA et des nanobiocomposites PLA/ C30B et PLA/PLA0,44/C30B

La **figure 39** illustre la variation du module élastique du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/PLA0,44/C30B à différents taux de compatibilisant.

L'incorporation de la Cloisite® 30B dans la matrice PLA augmente légèrement le module élastique G' du PLA sur toute la gamme de fréquence. Cependant, l'ajout du compatibilisant diminue progressivement le module élastique du nanobiocomposite PLA/C30B. La diminution de ce module nous renseigne sur la mauvaise dispersion de la C30B en présence du compatibilisant PLA0,44.

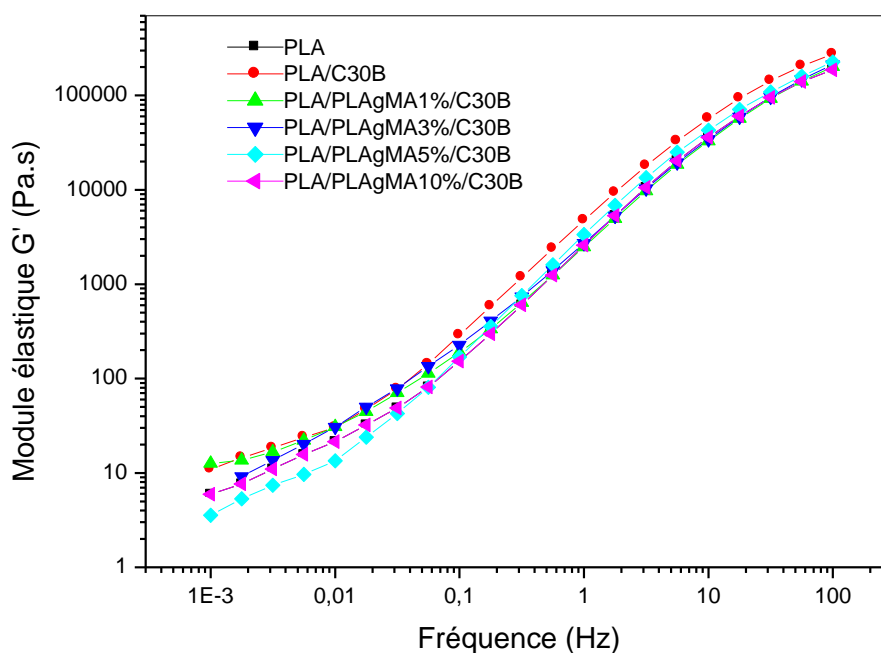


Figure 39 : Variation du module élastique G' en fonction de la fréquence, du PLA et des nanobiocomposites PLA/ C30B et PLA/PLA0,44/C30B

La **figure 40** représente la variation de la viscosité complexe du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/PLA0,44/C20A en fonction de la fréquence. On note que dans le domaine des faibles fréquences, la viscosité complexe η^* augmente pour les nanobiocomposites PLA/C20A.

La présence de 1% en masse de PLAGMA accentue la pente de la viscosité complexe. Cette augmentation de pente est plus prononcée pour les nanobiocomposites compatibilisés à 5 et 10%.

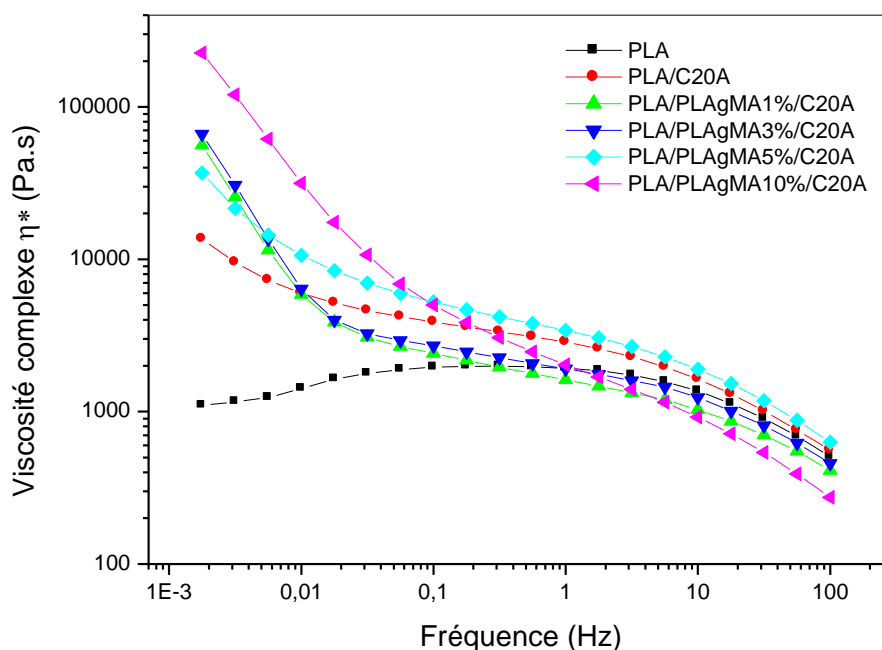


Figure 40 : Variation de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence, du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/PLA0,44/C20A

La variation du module élastique du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/PLA0,44/C20A à différents taux de compatibilisant est illustrée en **figure 41**.

Le nanobiocomposite PLA/C20A montre une augmentation du module élastique G' et une déviation progressive de la pente aux basses fréquences indiquant un comportement de type "pseudo-solide".

Dans le nanobiocomposite PLA/C20A contenant 1% de PLAGMA, le module élastique augmente dans le domaine des faibles fréquences. De plus, avec l'accroissement du taux de compatibilisant, l'augmentation du module est plus accentuée avec l'apparition de plateaux plus considérables dans les nanobiocomposites compatibilisés à 5 et à 10% en PLAGMA, ce qui traduit une meilleure dispersion des plaquettes de l'argile dans le PLA [24].

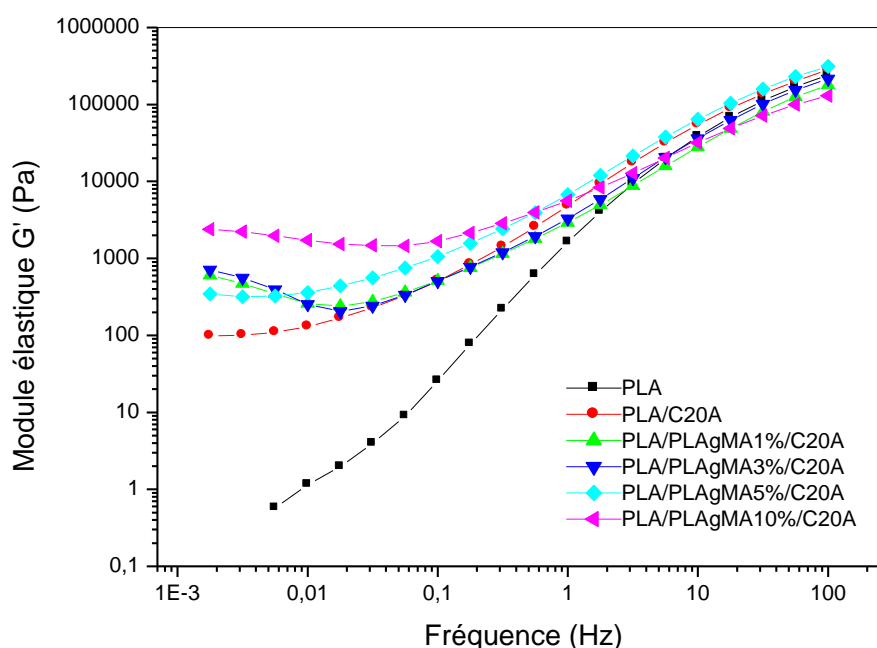


Figure 41 : Variation du module élastique G' en fonction de la fréquence, du PLA et des nanobiocomposites PLA/ C20A et PLA/PLA0,44/C20A

La **figure 42** représente le facteur de renforcement qui est défini comme étant le rapport entre le module élastique du nanobiocomposite compatibilisé sur le module élastique de la matrice. De la même manière que dans les systèmes PLAGMA/Cloisites® (C30B et C20A), le nanobiocomposite contenant la C20A présente un facteur de renforcement plus élevé que celui contenant la C30B. Ce résultat confirme, une fois de plus, la bonne dispersion de la C20A et la réaggrégation des plaquettes des silicates de la C30B dans la matrice PLA après l'introduction du PLAGMA.

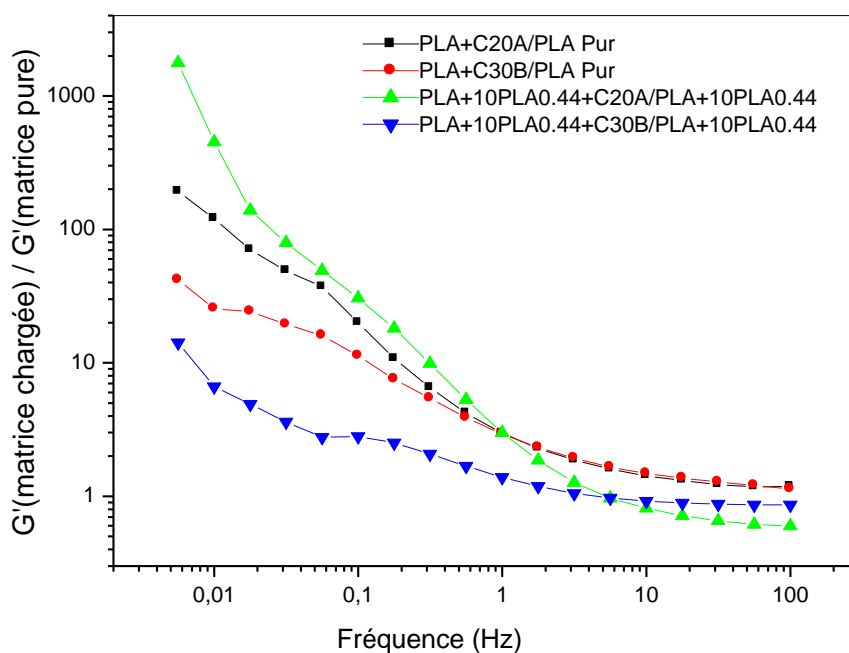


Figure 42 : Variation du facteur de renforcement du module élastique en fonction de la fréquence des nanobiocomposites PLA/Cloisites® et PLA/10PLA0,44/Cloisites®

III. 1. 3. la nano spectrométrie de masse à ions secondaires (NanoSIMS)

Le NanoSIMS fait partie de la famille des microscopes SIMS dynamiques capable d'imager à haute résolution la distribution d'ions élémentaires dans un échantillon. Il a été utilisé pour l'analyse des cheveux et de la peau dans la recherche cosmétique afin d'étudier l'adsorption et la pénétration des produits cosmétiques et des oligo-éléments[40].

Les photographies Nano-SIMS des nanobiocomposites PLA/10PLA0,44/C30B et de PLA/10PLA0,44/C20A, sont présentés sur la **figure 43**.

Les échantillons analysés contiennent des nanocharges qui sont des argiles de type montmorillonite dont la formule est la suivante: $(\text{Na}, \text{Ca}) 0,3(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.n\text{H}_2\text{O}$. Nous désirons imager les deux échantillons pour apprécier le degré de dispersion de ces nanocharges au sein de la matrice PLA. L'éléments recherché durant cette analyse est l'isotope de silicium (^{28}Si) représentant la signature de l'argile [41]. La couleur bleue représente la matrice, les petites surfaces oranges et les petits grains jaunes correspondent respectivement aux tactoïdes et aux feuillets d'argile.

La **figure 43** montre clairement une distribution non homogène de l'isotope dans le nanobiocomposite contenant 10% de PLAGMA et 3% de Cloisite® 30B

(PLA/10PLA0,44/C30B), traduisant une mauvaise dispersion de la Cloisite® 30B dans la matrice compatibilisée. Ce résultat est en parfait accord avec celui obtenu par rhéologie.

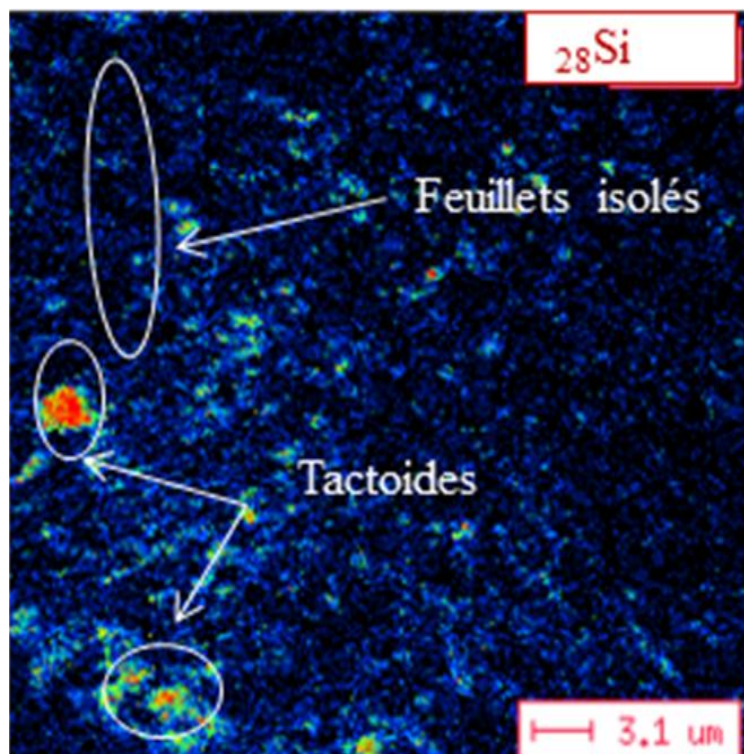


Figure 43 : Photographie Nano-SIMS du nanobiocomposite PLA/10PLA0,44/C30B

La photographie Nano-SIMS du nanobiocomposite PLA/10PLA0,44/C20A représenté en **figure 44** montre une dispersion homogène de la Cloisite® 20A. Ce résultat peut être attribué à la bonne compatibilité entre la matrice PLA/10%PLA0,44 et la C20A, ce qui concorde bien avec celui obtenu en rhéologie.

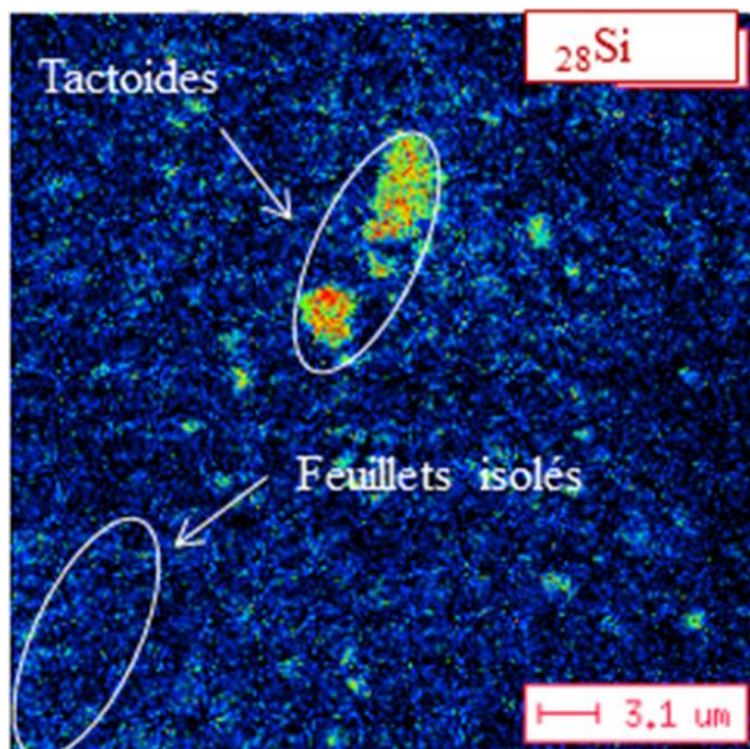


Figure 44 : Photographie Nano-SIMS du nanobiocomposite PLA/10%PLA0,44C20A

III. 2. Caractérisation des propriétés thermiques des mélanges ternaires PLA/PLA0,44/Cloisites

III. 2. 1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'introduction de composants inorganiques dans des matériaux organiques permet d'améliorer leur stabilité thermique. La stabilité thermique des nanobiocomposites a été examinée par ATG à 20°C/min sous atmosphère inerte. Les courbes thermogravimétriques du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/PLA0,44/C30B, avec différents taux de compatibilisant sont représentées sur la **figure 45**.

L'apparition d'un seul pic sur les thermogrammes DTG du PLA et de tous les nanobiocomposites étudiés montre que la dégradation de ces derniers s'effectue en une seule étape, comme nous avons déjà pu le constater précédemment.

La température de début de décomposition du PLA diminue avec l'incorporation de 3% en masse de la Cloisite®30B, en présence ou en absence de compatibilisant PLA0,44 [42]. À partir de 50% de perte de masse du processus de dégradation (Tdégradation 50%), la stabilité thermique est améliorée pour tous les nanobiocomposites, excepté pour le nanobiocomposite contenant 10% en masse de PLA0,44. Ce déplacement de la température de demi-dégradation vers des températures plus élevées peut être attribué à une diminution de la perméabilité du

matériau ralentissant la diffusion de l'oxygène dans le matériau ainsi que le départ des produits éliminés vers la phase gazeuse.

Les valeurs des températures de dégradation maximales extraites des thermogrammes DTG du PLA, PLA/C30B et PLA/3PLA0,44/C30B passe de 371°C pour le PLA à 373°C pour le PLA/C30B et à 375°C pour le PLA/3PLA0,44/C30B. Ce résultat montre la modeste augmentation de la température maximale de la dégradation en présence de PLA greffé anhydride maléïque.

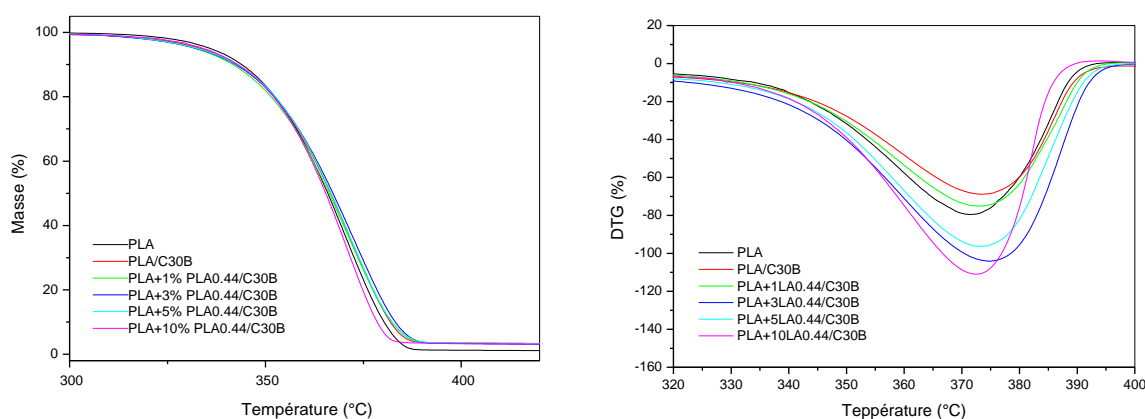


Figure 45 : Variation de la masse en fonction de la température du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/PLA0,44/C30B

La **figure 46** représente la variation de la masse du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/PLA0,44/C20A, en fonction de la température. Contrairement aux nanobiocomposites contenant la nanocharge C30B, l'introduction de la Cloisite® 20A dans le PLA conduit à une légère augmentation de la température de début de décomposition du PLA pour tous les nanobiocomposites à l'exception des nanobiocomposites contenant 1 et 3% en masse du compatibilisant PLA0,44. À partir de 50% de perte de masse du processus de dégradation ($T_{\text{dégradation } 50\%}$), la stabilité thermique de tous les échantillons diminue [35].

Pour conclure, on constate que les résultats obtenus par ATG des deux systèmes étudiés ont montré que l'agent compatibilisant PLA0,44 a peu d'effet sur la stabilité thermique des nanobiocomposites à base des deux nanocharges organophiles (C30B et C20A) utilisées dans notre étude.

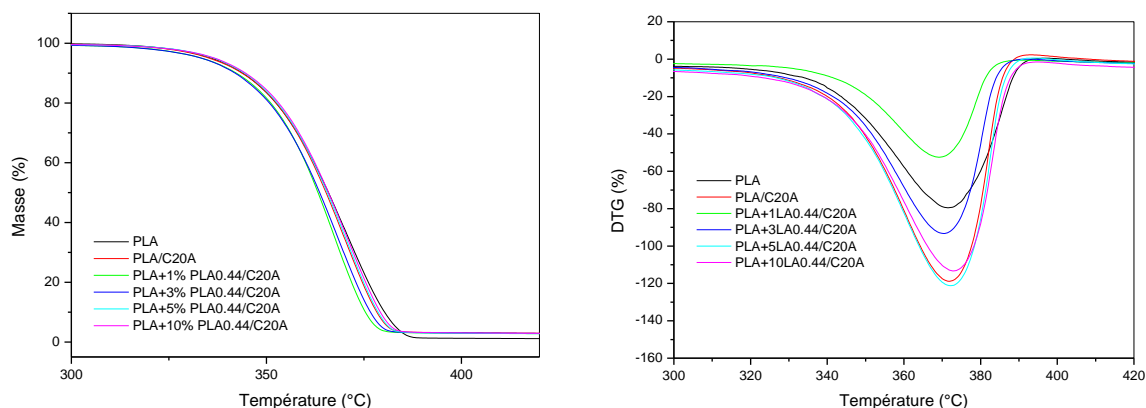


Figure 46 : Variation de la masse en fonction de la température du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/PLA0,44/C20A

III. 2. 2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

La **figure 47** représente les courbes DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/PLA0,44/C30B. Le pourcentage massique de compatibilisant PLA0,44 varie de 1 à 10%.

Comme nous l'avons constaté précédemment, l'incorporation de 3% en masse de la Cloisite® 30B diminue l'intensité des pics de cristallinité et de fusion du PLA, probablement dû à une diminution de l'arrangement des chaînes PLA en présence des feuillets de la Cloisite® 30B[8].

Les thermogrammes DSC des nanobiocomposites PLA/PLA0,44/C30B montrent clairement que la présence de compatibilisant n'affecte pas le profil de l'exotherme de cristallisation et de l'endotherme de fusion.

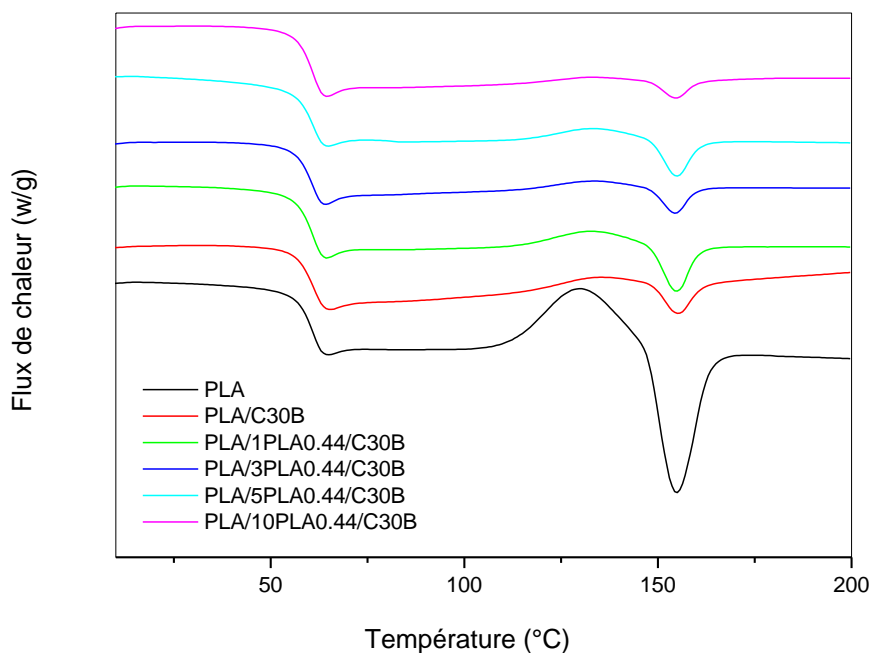


Figure 47 : Courbes DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/PLA0,44/C30B

Les thermogrammes DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/PLA0,44/C20A sont représentées sur la **figure 48**.

L'ajout d'un faible pourcentage de compatibilisant supprime les pics de cristallinité et de fusion et rend le nanobiocomposite amorphe. Ceci s'explique par la diminution de la mobilité des chaînes de PLA entre les feuillets de la Cloisite® 20A, ce qui diminue donc la capacité du PLA à cristalliser [8]. Ce résultat peut être attribué à l'amélioration de la dispersion de la C20A au sein de la matrice PLA en présence du compatibilisant PLA0,44.

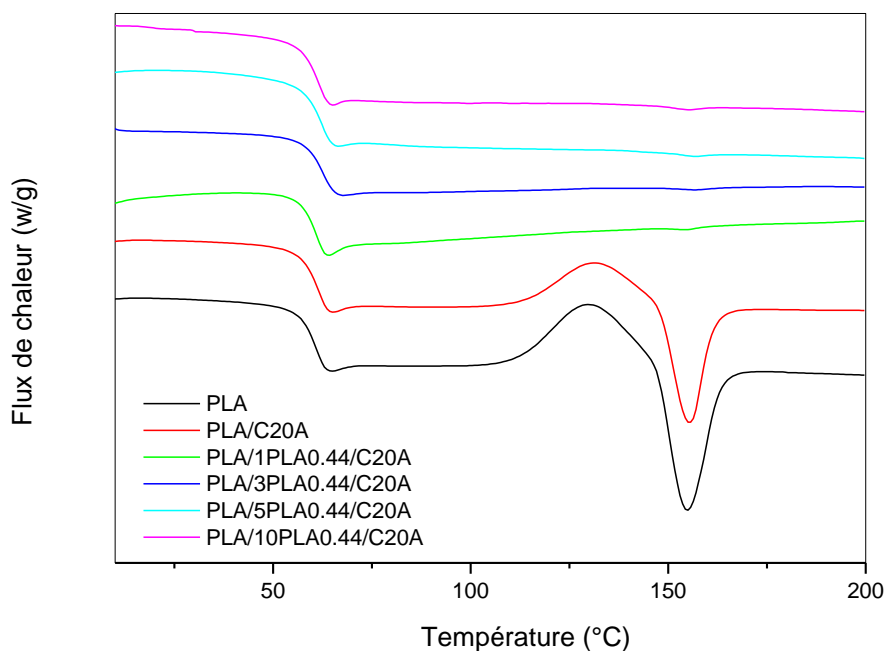


Figure 48 : Courbes DSC du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/PLA0,44/C20A

III. 3. Tests mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques en traction (contrainte à la rupture, déformation à la rupture et module de Young) du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/PLA0,44/C30B à 5 et 10 % en masse de PLA0,44 sont présentées dans le **tableau XV**.

La contrainte à la rupture diminue légèrement pour le nanobiocomposite PLA/C30B comparée à celle de la matrice PLA. Des résultats similaires ont été rapportés par Zaidi et al. [14] dans le cas de nanobiocomposite PLA/Cloisite® 30B. Les auteurs ont attribué ce comportement à l'existence de défauts aux interfaces et par conséquent, à une légère adhésion interfaciale entre la matrice et la nanocharge conduisant à la rupture du matériau.

L'introduction de 5% en masse de PLA0,44 augmente cette contrainte à la rupture. On peut déduire que la présence de groupements anhydride dans le nanobiocomposite augmente le nombre des interactions acido-basiques et le degré des liaisons hydrogènes, qui conduit à une plus forte interaction entre la charge et la matrice. Avec des quantités excessives des groupements anhydride dans le nanobiocomposite contenant 10% en masse de PLA0,44, l'effet de compatibilisant aurait pu être neutralisé par l'hydrolyse du polymère provoquée par la quantité accrue des groupements anhydride ce qui pourrait avoir contribué à la baisse de la résistance à la traction. La même observation a été enregistrée par Alison et al. en étudiant le nanocomposite PLA/PLAgMA/Talc [43].

On note également une diminution de l'allongement à la rupture des nanobiocomposites PLA/C30B en présence ou non du compatibilisant. Ceci peut être attribué à la forte interaction entre le polymère et la nanocharge entraînant une faible mobilité des chaînes macromoléculaires [14].

Les résultats consignés dans le **tableau XV** montrent également l'amélioration du module de Young avec l'incorporation de la Cloisite® 30B, qui peut être dû à la présence d'une phase rigide dispersée à l'échelle nanométrique qui confère une grande rigidité à la matrice polymère [44].

En revanche, la présence de compatibilisant PLA0,44 entraîne une diminution du module de Young. Cette diminution de module est plus prononcée en présence de 10% de PLAGMA. Cela est probablement dû à la forte réactivité entre les groupements OH de la C30B et la fonction hydroxyle de l'anhydride maléique qui engendre par la suite l'arrachement de surfactants sur la surface de la Cloisite® 30B. Ce résultat confirme ceux issus de la rhéologie et de la Nano-SIMS.

Tableau XV: Propriétés mécaniques en traction du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLA0,44/C30B à différent taux de compatibilisant

Formulations	Module de Young (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)
PLA	3325 ± 322	2,6 ± 0,08	52,5 ± 0,7
PLA/C30B	3882 ± 309	2,0 ± 0,16	51,3 ± 2,1
PLA/5PLA0,44/C30B	3710 ± 328	1,8 ± 0,22	53,3 ± 2,1
PLA/10PLA0,44/C30B	3512 ± 293	1,7 ± 0,22	49,7 ± 2,2

Les résultats regroupés dans le **tableau XVI** montrent l'amélioration du module de Young du PLA avec l'incorporation de la Cloisite® 20A, ceci est dû à la bonne dispersion de l'argile et au facteur de forme très élevé des feuillets de la montmorillonite.

Le module de Young augmente de 3325 MPa pour le PLA à 4185 MPa pour les nanocomposites PLA/5PLA0,44/C20A, soit d'environ 26% d'augmentation. Cette augmentation est probablement attribuée à la résistance créée par l'argile et à l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre la charge et la matrice, générée par le compatibilisant et par conséquent l'amélioration de la dispersion des feuillets de la Cloisite® 20A au sein de la matrice compatibilisée [45]. La présence de groupement polaire d'anhydride maléique, qui engendre la formation d'une bonde hydrogène entre la charge et la matrice compatibilisée,

mène également à l'amélioration de la dispersion, de l'intercalation, et de l'adhésion de la nanocharge dans la matrice polymère [46].

De plus, on remarque de la même manière que dans le cas de nanobiocomposites à base de Cloisite® 30B, une diminution de la contrainte et de l'allongement à la rupture des nanobiocomposites PLA/C20A en présence ou non du compatibilisant.

Tableau XVI: Propriétés mécaniques en traction du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLA0,44/C20A à différent taux de compatibilisant

Formulations	Module de Young (MPa)	Déformation à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (MPa)
PLA	3325 ± 322	2,6 ± 0,08	52,5 ± 0,7
PLA/C20A	3839 ± 469	2,0 ± 0,29	49,0 ± 2,2
PLA/5PLA0,44/ C20A	4185 ± 533	1,6 ± 0,17	45,7 ± 1,7
PLA/10PLA0,44/ C20A	3813 ± 230	1,3 ± 0,20	41,5 ± 4,5

En comparant les résultats de traction mécanique des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/C20A en présence de compatibilisant PLA0,44, on remarque que le module de Young exprimant la rigidité d'un matériau au début d'un essai de traction est plus important en présence de la Cloisite® 20A. Ce résultat concorde bien avec celui enregistré par López-Quintanilla et al., lorsque ils ont enregistré une meilleure augmentation du module de Young (environ 35%) dans le nanocomposite PP/PPgMA/C20A par rapport aux nanocomposites contenant la montmorillinite naturelle (CNa⁺) et la Cloisite® 30B [47]. Les auteurs ont expliqué ce phénomène par la forte interaction entre les groupements polaires du polymère greffé et de surfactant de la nanocharge.

III. 4. Test de perméabilité à la vapeur d'eau

Les propriétés barrières aux gaz sont l'un des principaux paramètres qui régissent l'application des nanobiocomposites.

Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau (PVE), du PLA et des nanobiocomposites PLA/C30B et PLA/PLA0,44/C30B ont été étudiés. Les résultats obtenus sont résumés dans le **tableau XVII**. Les résultats obtenus montrent que la présence de la Cloisite® 30B diminue la perméabilité à la vapeur d'eau du PLA, similaires à ceux rapportés par Duan et al. en travaillant sur le même mélange [48]. L'amélioration de la perméabilité à la vapeur d'eau est

attribuée à plusieurs facteurs tels que la polarité, la dispersion, le facteur de forme des charges, le taux d'argile utilisé et aussi la cristallinité de polymère [24,49].

Cependant, l'introduction de 5 et 10% en masse de PLA0,44 augmente la perméabilité à la vapeur d'eau. Ces résultats, qui sont en bon accord avec ceux issus des tests mécaniques et rhéologiques, peuvent être expliqués par une mauvaise dispersion de la C30B en présence du compatibilisant PLA0,44.

Tableau XVII : La perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLA0,44/ C30B à différents taux de compatibilisant

Formulations	Perméabilité à la vapeur d'eau PVE $\times 10^{-11}$ (g/m.s.Pa)
PLA	$2,65 \pm 0,13$
PLA/C30B	$1,75 \pm 0,02$
PLA/5PLA0,44/C30B	$1,90 \pm 0,02$
PLA/10PLA0,44/C30B	$2,08 \pm 0,12$

Le **tableau XVIII** représente les valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanobiocomposites PLA/C20A et PLA/PLA0,44/C20A.

Il apparaît clairement que l'incorporation de 3% en masse de la Cloisite® 20A diminue la perméabilité à la vapeur d'eau de la matrice PLA. De plus, la PVE du nanobiocomposite PLA/C20A diminue encore avec l'ajout du compatibilisant PLA0,44. Les meilleures propriétés barrières sont obtenues en présence de 5% de PLA0,44. Nous pouvons donc supposer que la tortuosité provoquée par la C20A est plus importante dans le cas des nanobiocomposites compatibilisés à 5%, conduisant à une diminution de la diffusion de la vapeur d'eau.

En résumé, la perméabilité à la vapeur d'eau du PLA diminue en présence des deux nanocharges organophiles (C30B et C20A). La légère différence de perméabilité entre les deux Cloisites® est due à la différence d'hydrophobicité. Ce résultat concorde bien avec celui observé en littérature [50,51].

L'addition de 5% en masse de l'agent compatibilisant PLA0,44 améliore plus les propriétés barrières du PLA contenant la C20A et détériore celles du nanobiocomposite PLA/C30B.

Tableau XVIII : La perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLA0,44/C20A à différents taux de compatibilisant

u	Perméabilité à la vapeur d'eau $PV \times 10^{-11} (g/m.s.Pa)$
PLA	$2,65 \pm 0,13$
PLA/C20A	$1,89 \pm 0,06$
PLA/5PLA0,44/C20A	$1,78 \pm 0,10$
PLA/10PLA0,44/20A	$1,89 \pm 0,04$

IV. CONCLUSION

Ce travail nous a permis de synthétiser l'agent compatibilisant PLAGMA, en greffant l'anhydride maléique sur le poly acide lactique, puis d'étudier son effet comme matrice et comme compatibilisant sur la dispersion des deux nanocharges organophiles C30B et C20A au sein de la matrice PLA.

Le greffage de l'anhydride maléique sur le PLA a été confirmé par le dosage chimique et par l'apparition d'un épaulement sur la bande carbonyle en IR.

Les nanobiocomposites à base du PLA et des deux nanocharges organophiles (C30B et C20A) présentent une morphologie mixte intercalée-exfoliée mise en évidence par les résultats de diffraction des rayons X, de microscopie électronique à transmission et des mesures rhéologiques.

Les micrographies de microscopie électronique à transmission et les courbes rhéologiques des nanobiocomposites à matrice greffée PLAGMA indiquent une meilleure dispersion de la Cloisite® 20A (non polaire) et une réaggrégation de la Cloisite® 30B (polaire).

Les résultats rhéologiques et les photographies NanoSIMS ont montré une dispersion homogène de la C20A et une réaggrégation de la C30B au sein de la matrice compatibilisée.

Les propriétés thermiques semblent n'être pas affectées avec l'ajout des deux nanocharges en présence ou non du PLA maléinisé. Les meilleures propriétés mécaniques ont été enregistrées dans le système contenant la C20A et le PLA0,44.

L'ajout d'argile organophile a diminué la perméabilité à la vapeur d'eau de la matrice PLA. Toutefois, l'inclusion de 5% en masse de l'agent compatibilisant PLA0,44 a conduit à l'amélioration des propriétés barrières du nanobiocomposite PLA contenant la C20A et à l'augmentation de la perméabilité à la vapeur d'eau du nanobiocomposite PLA/C30B. Ce résultat confirme bien l'hypothèse de ré-agrégation de la C30B en présence du PLA greffé anhydride maléique.

V. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Nabar Y. Production of starch foams by twin-screw extrusion: effect of maleated poly(butylene adipate-co-terephthalate) as a compatibilizer. *Biomacromolecules* 2005;6:807–817.
- [2] Hwang SW. Grafting of Maleic Anhydride on Poly(L-lactic acid). Effects on Physical and Mechanical Properties. *Polymer Testing* 2012;31:333–334.
- [3] Carlson D. Maleation of Polylactide (PLA) by Reactive Extrusion. *Journal of Applied Polymer Science* 1999;72:477–485.
- [4] Jacob John. Synthesis and characterization of anhydride-functional polycaprolactone. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 1997;48:1139–1148.
- [5] Gogolewski S. The effect of thermal treatment on sterility , molecular and mechanical properties of various polylactides. *Biomaterials* 1996;17:523–528.
- [6] Plackett D. Maleated Polylactide as an Interfacial Compatibilizer in Biocomposites. *Journal of Polymers and the Environment* 2004;12:131–138.
- [7] Mclauchlin AR. Preparation and thermal characterisation of poly (lactic acid) nanocomposites prepared from organoclays based on an amphoteric surfactant. *Polymer Degradation and Stability* 2009;94:868–872.
- [8] Krikorian V. Poly (L -Lactic Acid)/ Layered Silicate Nanocomposite : Fabrication , Characterization , and Properties. *Chem Mater* 2003;15:4317–4324.
- [9] Laboratories D. Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid. *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry* 1993;31:2493–2498.
- [10] Wang B. Dynamic rheology and morphology of polylactide / organic montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 2011;121:1032–1039.
- [11] Yano K. Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Films. John Wiley & Sons, Inc 1997;35:2289–2294.
- [12] Chul H. Preparation and gas permeation properties of biodegradable polymer / layered silicate nanocomposite membranes. *Desalination* 2008;233:201–209.
- [13] Ghasemi H. Properties of PET / Clay nanocomposite films. *Polymer Engineering & Science* 2012;52:420–430.
- [14] Zaidi L. Relationship between structure and rheological, mechanical and thermal properties of polylactide / Cloisite 30B nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 2010;116:1357–1365.
- [15] Li X. Nanostructure of EVA / Organoclay Nanocomposites : Effects of Kinds of Organoclays and Grafting of Maleic Anhydride onto EVA. *Journal of Applied Polymer Science* 2003;87:1901–1909.
- [16] Scaffaro R. Effect of kind and content of organo-modified clay on properties of PET nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 2011;122:384–392.
- [17] Bitinis N. Physicochemical properties of organoclay filled polylactic acid / natural rubber blend bionanocomposites. *Composites Science and Technology* 2012;72:305–313.
- [18] Lertwimolnun W. Influence de la dispersion sur le comportement rhéologique de nanocomposites polypropylène / argile. *Rhéologie* 2004;5:27–35.
- [19] Bossard F. Rheological characterization of starch Derivatives / polycaprolactone blends processed by reactive extrusion. *Polymer Engineering & Science* 2008;48:1862–1870.
- [20] Pluta M. Melt compounding of polylactide/organoclay: structure and properties of nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 2006;44:3392–3405.
- [21] Singh S. Morphology and rheological behavior of polylactic Acid / Clay nanocomposites. *Polymer Engineering & Science* 2012;52:225–232.
- [22] Waché R. Comparaison des comportements rhéologiques de nanocomposites PEgMA / argile par rapport à des composites conventionnels PE / argile. 2003.
- [23] Borse NK. Estimation of stresses required for exfoliation of clay particles in polymer nanocomposites. *Polym Eng Sci* 2009;49:641–560.
- [24] Sabet SS. Interfacially compatibilized Poly (lactic acid) and Poly (lactic acid)/ Polycaprolactone / Organoclay nanocomposites with improved biodegradability and barrier properties : effects of the compatibilizer Structural parameters and feeding Route. *Journal of Applied Polymer Science* 2009;111:1954–1963.
- [25] Sarvestani AS. Network model for the viscoelastic behavior of polymer nanocomposites. *Polymer* 2004;45:7779–7790.

- [26] Ahmed S. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. *Journal of Materials Science* 1990;25:4933–4942.
- [27] Jouault N, Silice N. Nanocomposites Silice / polymère : structure des charges , renforcement mecanique , conformation des chaines et evolution sous déformation. 2009.
- [28] Ueriura S. Application of equivalent model method. *Journal of Polymer Science: Part C* 1964;5:113–122.
- [29] Lee S-R. Microstructure , tensile properties , and biodegradability of aliphatic polyester / clay nanocomposites. *Polymer* 2002;43:2495–2500.
- [30] Fukushima K. Effect of clay type and loading on thermal , mechanical properties and biodegradation of poly (lactic acid) nanocomposites. *Reactive & Functional Polymers* 2013;73:540–549.
- [31] Leszczyńska A. Polymer / montmorillonite nanocomposites with improved thermal Part I: Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement. *Thermochimica Acta* 2007;453:75–96.
- [32] Ray S. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* 2003;28:1539–1641.
- [33] Bras M Le. Fire retardancy of polymers New applications of mineral fillers. 2005.
- [34] Wu D. Rheology and thermal stability of polylactide / clay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2006;91:3149–3155.
- [35] Mohapatra AK. Poly (Lactic Acid) and layered silicate nanocomposites Prepared by melt mixing : thermomechanical and morphological properties. *POLYMER COMPOSITES* 2012;33:2095–2104.
- [36] Ogata N. Structure and Thermal/Mechanical Properties of Poly(l -lactide)-Clay Blend. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 1997;35:389–396.
- [37] Henrist C. New nanocomposite materials based on plasticized poly (L -lactide) and organo-modified montmorillonites : thermal and morphological study. *Polymer* 2003;44:443–450.
- [38] Wu T-M, Chiang M-F. Fabrication and characterization of biodegradable poly(lactic acid)/layered silicate nanocomposites. *Polymer Engineering & Science* 2005;45:1615–1621.
- [39] Thellen C. Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly (L -lactide) blown films. *Polymer* 2005;46:11716–11727.
- [40] Kojima T. Dyeing regions of oxidative hair dyes in human hair investigated by nanoscale secondary ion mass spectrometry. *Colloids and Surfaces B, Biointerfaces* 2013;106:140–144.
- [41] Fordiani F. Structural Changes Evidenced by Rheology in PP g MA Nanocomposites During Oxidative Ageing. *Journal of Applied Polymer Science* 2009;114:4011–4019.
- [42] Chang J-H. Poly (lactic acid) Nanocomposites with Various Organoclays . I. Thermomechanical Properties , Morphology, and Gas Permeability *. *Journal of Polymer Science: Part B* 2003;41:94–103.
- [43] Alison C. Fowlks RND. The effect of maleated polylactic acid (PLA) as an interfacial modifier in PLA-Talc composites. *Journal of Applied Polymer Science* 2010;118:2810–2820.
- [44] Finnigan B. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicatesrtin, Darre. *Polymer* 45 2004;45:2249–2260.
- [45] Chen J-H. Preparation and characterization of nanocomposite of maleated poly(butylene adipate-co-terephthalate) with organoclay. *Materials Science & Engineering C* 2015;46:301–308.
- [46] Petersson L. Using maleic anhydride grafted Poly (lactic acid) as a compatibilizer in Poly (lactic acid)/ Layered-Silicate nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 2006;102:1852–1862.
- [47] López-Quintanilla ML. Preparation and mechanical properties of PP / PP-g- MA / Org-MMT nanocomposites with different MA content. *Polymer Bulletin* 2006;57:385–393.
- [48] Duan Z. Water vapour permeability of poly (lactic acid) nanocomposites. *Journal of Membrane Science* 2013;445:112–118.
- [49] Yourdkhani M. Thermal, oxygen barrier and mechanical properties of polylactide–organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology* 2013;82:47–53.
- [50] Molinaro S. Effect of nanoclay-type and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films. *Journal of Food Engineering* 2013;117:113–123.
- [51] Rhim J. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite film. *LWT - Food Science and Technology* 2009;42:612–617.

Chapitre IV :

Les nanobiocomposites à base de poly acide lactique et de Graphène

CHAPITRE IV : LES NANOBIOCOMPOSITES A BASE DE POLY ACIDE LACTIQUE ET DE GRAPHENE

Ce chapitre comporte deux parties essentielles. La première a pour objet de caractériser l'oxyde de graphène (OG) préparé par la méthode de Hummer modifiée, en utilisant des oxydants et des acides forts, et de caractériser les nanobiocomposites PLA/xOG en présence et en absence de l'agent compatibilisant PLAGMA contenant 0,44 % en poids d'anhydride maléique AM.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée pour confirmer l'oxydation du graphite. La formation de nanocouches d'oxyde de graphène a été mise en évidence par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM).

La microscopie électronique à balayage et les mesures rhéologiques ont été utilisées pour évaluer l'état d'intercalation des chaînes macromoléculaires du PLA entre les feuillets de l'oxyde de graphène. Les propriétés thermiques des nanobiocomposites PLA/xOG élaborés par voie de mélange en solution ont été déterminées par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Enfin, les propriétés barrières à la vapeur d'eau ont été évaluées en utilisant la méthode appelée «cup method», référant à la norme standard ISO 7783.

La deuxième partie est consacrée à la caractérisation des mélanges ternaires PLA/5PLAGMA/graphène fonctionnalisé époxy, élaborés par voie fondue, dans une mini-extrudeuse. Nous avons utilisé les tests rhéologiques et la microscopie électronique à balayage afin d'évaluer l'état de dispersion de la nanocharge au sein de la matrice vierge et compatibilisée.

Les propriétés thermiques des nanobiocomposites PLA/graphène fonctionnalisé époxy à différents taux de la nanocharge, avec et sans compatibilisant PLAGMA sont déterminées en utilisant l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermogravimétrique (ATG). Les propriétés mécaniques sont déterminées par des essais de traction et les propriétés barrières à la vapeur d'eau sont réalisées en utilisant la méthode citée précédemment.

Nous avons utilisé dans ce chapitre deux nanocharges différentes: l'oxyde de graphène (OG) synthétisé au laboratoire et possédant plusieurs groupements fonctionnels contenant l'atome d'oxygène, et le graphène fonctionnalisé époxy (GFe) fourni par la Société NANOVIA (France) dans le but d'étudier l'influence de ces groupements fonctionnels sur la

dispersion des nanofeuillets de graphène au sein de la matrice PLA, en présence ou en absence du compatibilisant PLAgMA.

I. PREPARATION DE L'OXYDE DE GRAPHENE

L'oxyde de graphène a été synthétisé par oxydation du graphite selon la méthode de Hummer modifiée en utilisant des acides et des oxydants puissants tels que l'acide sulfurique (H_2SO_4) et le permanganate de potassium ($KMnO_4$) (voir chapitre II, page 45).

I. 1. Caractérisation de l'oxyde de graphène

I. 1. 1. Test de la stabilité de la suspension d'oxyde de graphène dans l'eau

La poudre séchée d'oxyde de graphène (OG) a été dispersée dans l'eau sous ultrasonification à 1 mg/ml pendant 1 heure afin d'obtenir une suspension colloïdale homogène d'OG dans l'eau. La suspension obtenue a été conservée pendant trois semaines et la suspension d'oxyde de graphène est restée stable et homogène (**figure 49**), ce qui indique la bonne dispersion des nanofeuillets d'OG dans l'eau. Ce résultat interprète la polarité des nanofeuillets de graphène provoquée par le processus d'oxydation [1,2]. Par conséquent, on peut conclure que l'oxyde de graphène préparé est de nature hydrophile.



Figure 49 : Suspension d'oxyde de graphène dans l'eau

I. 1. 2. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Le produit d'oxyde de graphène, sous forme de poudre séchée, a été caractérisé par la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) afin de déterminer la nature des groupements fonctionnels formés durant l'oxydation.

L'analyse IRTF a révélé que le mélange de permanganate de potassium, d'acide sulfurique et de nitrate de sodium, utilisé durant l'oxydation chimique du graphite, conduit à la formation de groupements tels que les époxydes, les carboxyles, les carbonyles, les hydroxydes, les peroxydes et aussi des molécules d'eau adsorbées par les groupements hydrophiles de l'oxyde de graphène [3]. Le spectre IRTF représenté en **figure 50**, montre clairement deux principaux pics attribués aux vibrations d'élongations des groupements hydroxyles O-H des groupements carboxyles et/ou des molécules d'eau adsorbées sur l'oxyde de graphène: un situé à 1637 cm^{-1} et l'autre entre 3000 et 3700 cm^{-1} [3,4].

Les pics d'absorption situés à 2930 cm^{-1} et 2847 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongations symétriques et asymétriques des groupements méthylènes CH_2 . Les deux pics d'absorption observés dans la région des moyennes fréquences, à 1634 cm^{-1} et 1740 cm^{-1} sont attribués respectivement à la vibration de valence des liaisons $\text{C}=\text{C}$ et des groupements $\text{C}=\text{O}$ de l'acide carboxylique et des groupements carbonyles présents dans l'oxyde de graphène. Les pics d'absorption localisés à 1383 cm^{-1} et 1132 cm^{-1} sont attribués à la vibration d'élongation des $\text{C}-\text{O}$ de l'acide carboxylique et $\text{C}-\text{OH}$ des groupements alcool, respectivement. La présence de ces groupements fonctionnels contenant l'oxygène révèle que le graphite a été oxydé avec réussite [5–7].

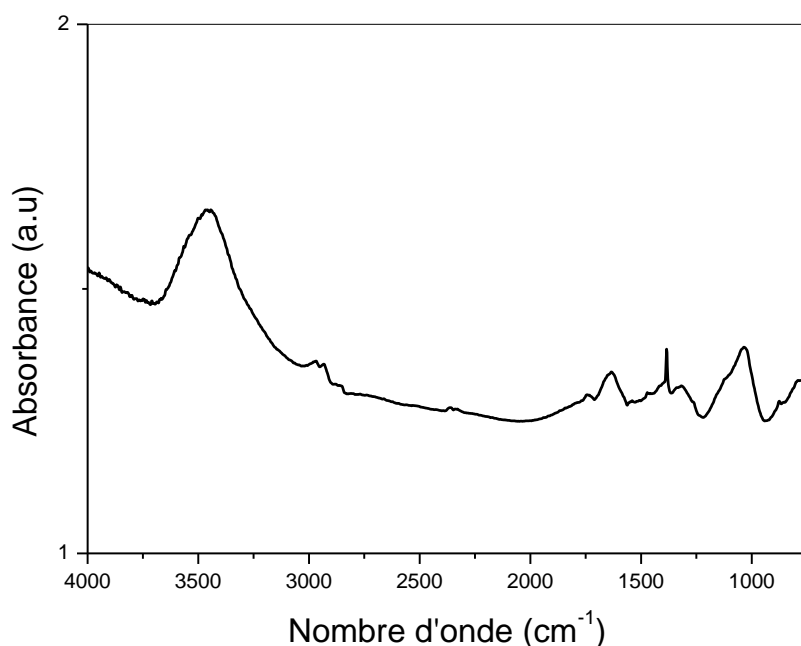


Figure 50 : Spectre IRTF de la poudre d'oxyde de graphène

I. 1. 3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est souvent utilisée pour caractériser la morphologie et l'état de dispersion d'oxyde de graphène ou du graphène dans les matériaux nanobiocomposites. Elle nous renseigne aussi sur le niveau d'adhésion entre la charge et la matrice.

Le cliché MEB de la poudre d'OG préparée par oxydation chimique du graphite (**figure 51**) montre clairement l'intercalation des feuillets d'oxyde de graphène [8].

L'intercalation des feuillets indique l'augmentation de l'espace interfoliaire d'oxyde de graphène qui peut être due à la présence de groupements fonctionnels contenant l'atome d'oxygène [9]. Pour confirmer l'intercalation des feuillets de l'oxyde de graphène, nous avons fait appel à la microscopie à force atomique (AFM).

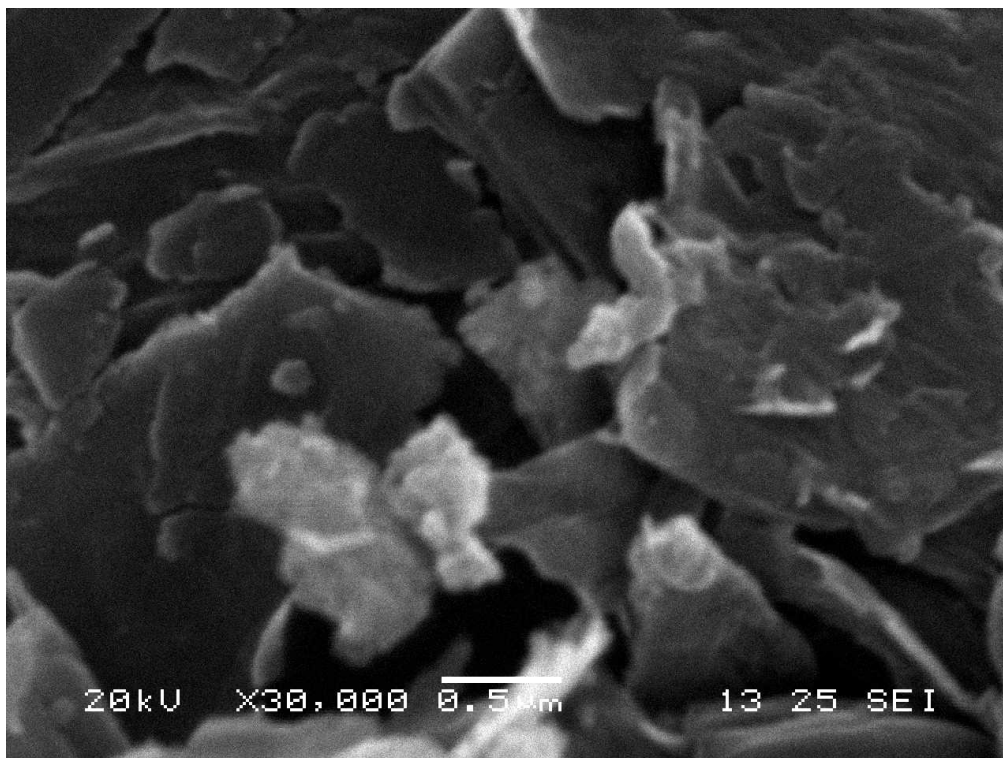


Figure 51 : Cliché MEB de la poudre d'oxyde de graphène

I. 1. 4. Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) constitue la méthode la plus utilisée pour quantifier le degré d'exfoliation d'oxyde de graphène et de mesurer ses dimensions telles que l'épaisseur et les dimensions latérales.

L'échantillon a été préparé par un dépôt simple (par goutte) de la suspension colloïdale de nanofeuillets d'oxyde de graphène sur une surface de mica, en utilisant la technique d'enduction centrifuge afin de créer des couches d'une épaisseur inférieure à 10 nm.

Les nanofeuillets d'OG obtenus par l'exfoliation d'oxyde de graphite dans l'eau via un traitement de sonification ont été visualisés par AFM. Les feuillets possèdent une épaisseur d'environ 1,8 nm (**figure 52**). Des résultats similaires ont également été observés pour l'épaisseur de la monocouche d'OG par d'autres études AFM. A titre d'exemple, Kuila et al ont enregistré une épaisseur de 1,7nm des feuillets d'OG préparés dans les mêmes conditions [2]. Toutefois, Xu et al. ont obtenu une épaisseur plus petite des feuillets d'OG préparé en utilisant la même méthode [10]. Deux explications peuvent être trouvées dans la littérature pour l'augmentation de l'épaisseur d'oxyde de graphène: la présence des groupements fonctionnels contenant l'atome d'oxygène sur les feuillets du graphène [11] et la formation de doubles couches d'oxyde de graphène [2].

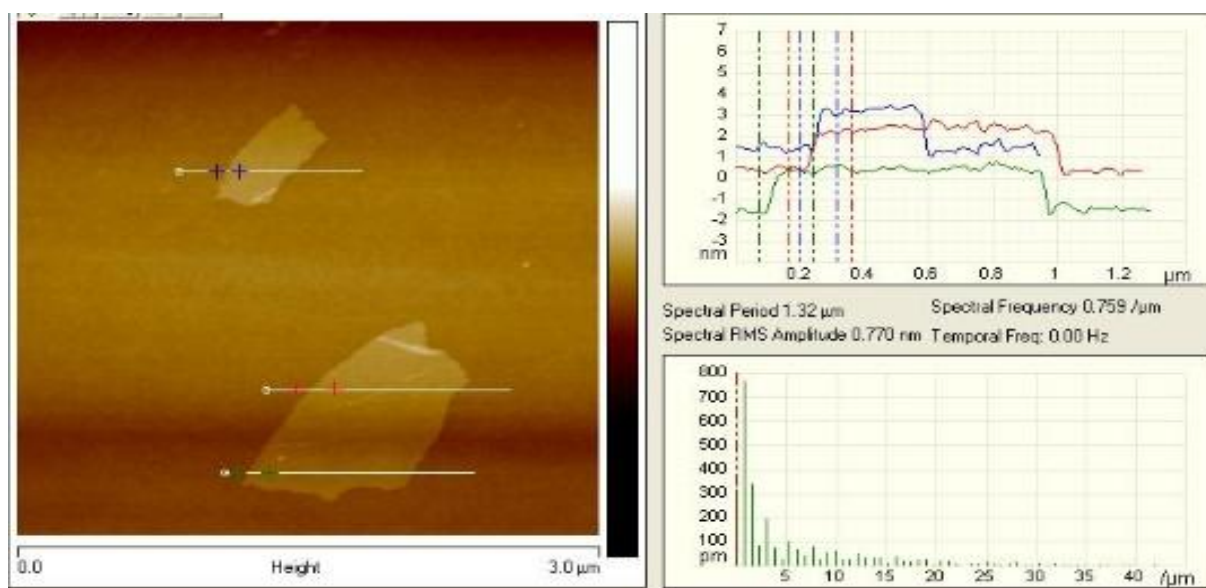


Figure 52 : Image AFM pour les nanofeuillets d'oxyde de graphène avec profils de hauteurs correspond aux positions indiquées sur l'image, montrant une épaisseur moyenne de l'ordre de 1.8 nm

I. 2. Les nanobiocomposites PLA/Oxyde de graphène

Après avoir préparé l'oxyde de graphène, nous avons choisi d'utiliser cette nanocharge pour préparer les nanobiocomposites PLA/xOG en présence de 3% en masse de compatibilisant PLAGMA. Les pourcentages massiques d'oxyde de graphène choisis pour cette étude sont 1 et 3%.

La **figure 53** représente un cliché, pris à l'aide d'un appareil photo, du film du nanobiocomposite PLA/PLAGMA/OG contenant 1% d'oxyde de graphène et 3% de PLAGMA, obtenu après évaporation du solvant constitué d'un mélange de N,N-diméthylformamide et de chloroforme. Il apparaît clairement que le film obtenu par le mélange en solution présente une couleur homogène indiquant ainsi la bonne dispersion de l'oxyde de graphène au sein de la matrice compatibilisée.



Figure 53 : Film du nanobiocomposite PLA/PLAgMA/1OG

I. 2. 1. Analyse par la microscopie électronique à balayage MEB

La morphologie des films des nanobiocomposites PLA+3OG et PLA/3PLAgMA+3OG est analysée par microscopie électronique à balayage après fracture dans l'azote liquide.

Pour le nanobiocomposite PLA+3OG à matrice non compatibilisée, les feuillets d'OG ont été dispersés au sein de la matrice PLA avec la présence d'agrégats en raison de la faible adhérence interfaciale nanocharge-matrice comme le montre la **figure 54a**, indiquant une mauvaise affinité entre la matrice PLA et l'oxyde de graphène.

Cependant, la présence de 3% de PLAGMA semble changer la morphologie des matériaux et l'on observe une diminution du nombre et de la taille des agrégats (**figure 54b**), avec une surface plus homogène. Il est évident que l'oxyde de graphène est plus compatible avec le PLA en présence de l'agent compatibilisant PLAGMA. Ce résultat peut être expliqué par le fait que les groupements carboxyliques polaires de l'anhydride maléique réagissent avec les groupements fonctionnels de l'oxyde de graphène, tels que les groupements hydroxyles des fonctions alcools et acides carboxyliques ainsi que les groupements carbonyles, par interactions attractives de type liaison hydrogène, améliorant ainsi la compatibilité entre l'OG et la matrice PLA [12].

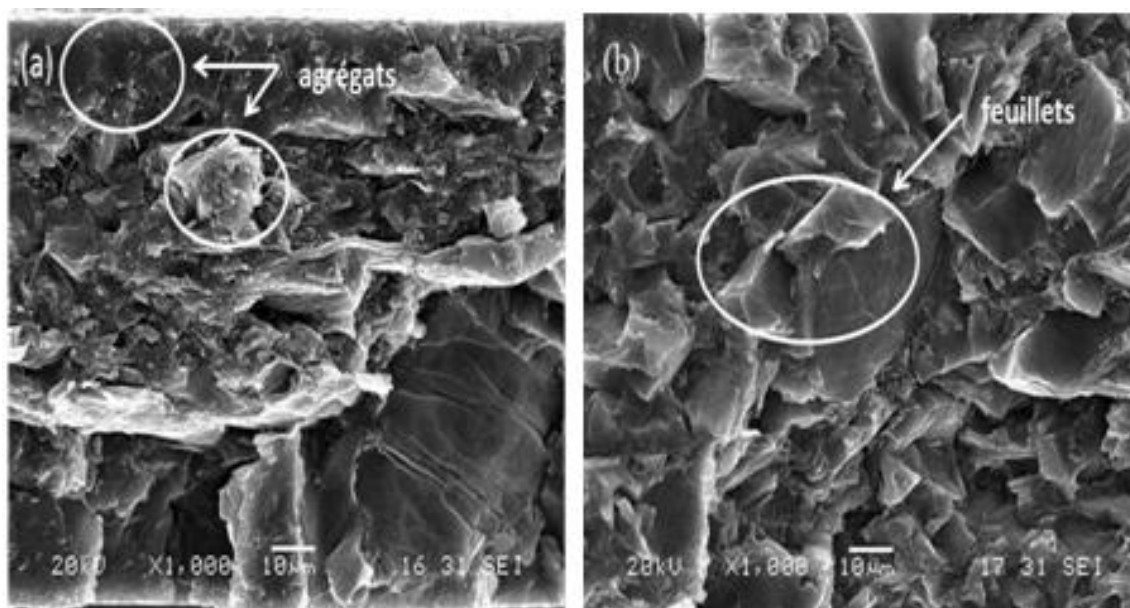


Figure 54 : Surface fracturée du PLA+3OG (a) et PLA/PLAgMA+3OG (b)

I. 2. 2. Propriétés rhéologiques dynamiques des nanobiocomposites

Les propriétés rhéologiques ont été largement utilisées pour déterminer le degré de dispersion et d'exfoliation des nanocharges dans les matrices polymères [13,14].

Les propriétés viscoélastiques des nanobiocomposites à matrice PLA/PLAgMA ont été évaluées comparativement à celles du nanobiocomposite à matrice PLA. La **figure 55** représente la variation de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence du PLA et des nanobiocomposites PLA/xOG et PLA/3PLAgMA/xOG à différents taux d'oxyde de graphène.

A haute fréquence, un comportement viscoélastique des nanobiocomposites PLA/xOG et PLA/3PLAgMA/xOG semblable à celui du PLA est observé, attribué à la réponse viscoélastique de la matrice.

Avec l'incorporation d'oxyde de graphène, on note un changement de l'allure de la courbe de la viscosité complexe du PLA avec une remontée de la courbe des nanobiocomposites PLA/xOG aux faibles fréquences. Cette remontée correspond à un comportement de type "pseudo-solide", caractérisé par l'augmentation du temps de relaxation des mobilités moléculaires qui est dû à l'encombrement induit par la nanocharge dispersée, et par les interactions créées entre la matrice et les nanofeuillets [15,16]. Cette augmentation est plus prononcée en présence de 3% de l'oxyde de graphène.

La présence du compatibilisant PLAGMA dans les nanobiocomposites augmente davantage la viscosité complexe du PLA sur toute la gamme de fréquence. Une considérable

augmentation de la viscosité est observée dans le nanobiocomposite compatibilisé, contenant 3% d'OG. Ce résultat peut être attribué aux fortes interactions entre les groupements fonctionnels contenant l'atome d'oxygène situés sur les feuillets d'oxyde de graphène et les groupements anhydride du PLAGMA [12].

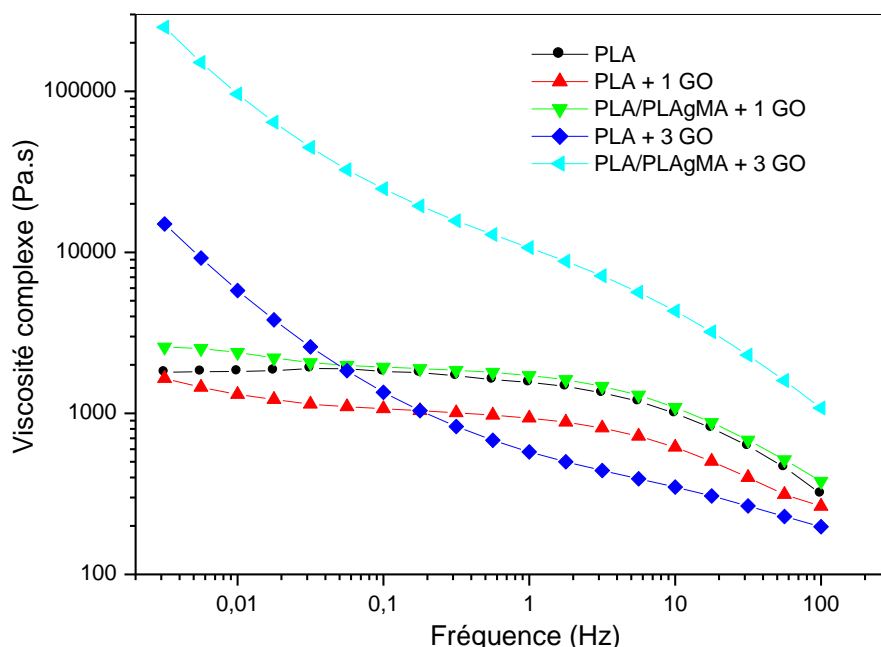


Figure 55 : Variation de la viscosité complexe η^* , en fonction de la fréquence du PLA, PLA/xOG, PLA/PLAgMA/xOG

La variation du module élastique G' en fonction de la fréquence du PLA et des nanobiocomposites PLA/xOG et PLA/PLAgMA/xOG est illustrée dans la **figure 56**.

Le module élastique G' de la matrice PLA reste fortement dépendant de la fréquence et aucun plateau n'est visible quelle que soit la fréquence.

L'incorporation de 1% d'oxyde de graphène dans la matrice PLA, conduit à une déviation progressive de la pente du module élastique G' aux basses fréquences, indiquant un comportement de type "pseudo-solide". L'augmentation du taux de l'oxyde de graphène diminue la pente du module aux faibles fréquences [17,18]. Cependant, aux fréquences plus élevées, l'effet du taux de nanocharge en absence du compatibilisant est quasiment nul: toutes les courbes de G' sont au-dessous de celle de la matrice PLA suggérant ainsi que la structure du nanobiocomposite n'est pas totalement exfoliée.

La présence de l'agent compatibilisant PLAGMA augmente le module élastique du PLA sur toute la gamme de fréquence étudiée notamment dans le cas du nanobiocomposite

contenant 3% en masse de graphène fonctionnalisé époxy où on enregistre la valeur la plus élevée du module au plateau, de 4379MPa. Ce résultat indique un degré d'exfoliation élevé des nanofeuillets de graphène fonctionnalisé époxy au sein de la matrice compatibilisée, comme dans le cas des nanobiocomposites à renfort d'argile [19].

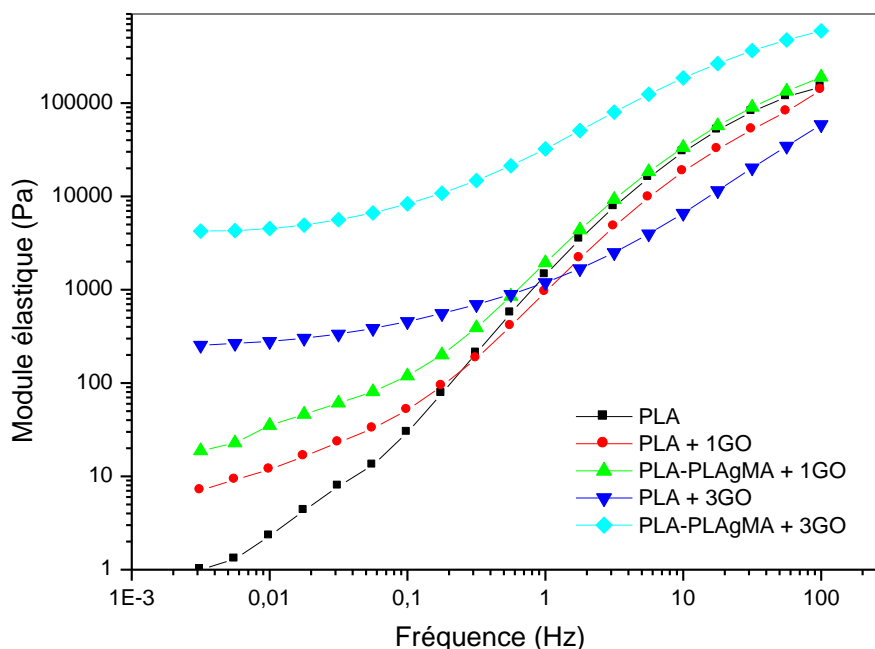


Figure 56: Variation du module élastique G' , en fonction de la fréquence du PLA, du PLA/xOG et du PLA/PLAgMA/xOG

I. 3. Propriétés thermiques

I. 3. 1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est l'une des techniques d'analyse thermique employées pour mesurer la variation de la masse et la décomposition thermique d'un matériau. La **figure 57** représente les courbes thermogravimétriques du PLA et des nanobiocomposites PLA/3OG et PLA/PLAgMA/3OG. L'allure générale des courbes de tous les échantillons est identique. Les nanobiocomposites se dégradent selon un processus à une seule étape où l'on note l'apparition d'un palier qui s'étale de la température ambiante jusqu'à la température de début de décomposition ($T=315^{\circ}\text{C}$), suivi d'une chute brutale de la perte de masse qui caractérise la décomposition des matériaux. Par ailleurs, l'addition de 3% en masse de l'oxyde de graphène avec ou sans compatibilisant provoque une augmentation de la température de début de décomposition de la matrice PLA d'environ 17°C . En effet, cette

dernière passe de 313°C à 330°C en présence de PLAGMA et reste stable dans le nanobiocomposite PLA/OG.

Cependant, la température correspondant à une perte de masse de 50 % ($T_{50\%}$) du PLA augmente de 1°C pour le nanobiocomposite PLA/3OG et de 4°C pour le nanobiocomposite à matrice compatibilisée PLA/3PLAGMA/3OG. De plus, en comparant les températures correspondant à la vitesse de dégradation maximale déterminées à partir des courbes de DTG illustrées en **figure 58**, du PLA et des deux nanobiocomposites, on remarque que le nanobiocomposite à matrice compatibilisée présente la température correspondant à la vitesse de dégradation maximale la plus élevée ($T_{dmax}=374^{\circ}\text{C}$).

Ces observations traduisent l'amélioration de la stabilité thermique du PLA en présence de l'oxyde de graphène et du compatibilisant PLAGMA, qui est attribuée à la dispersion homogène des nanofeuillets d'oxyde de graphène dans la matrice polymère en présence d'anhydride maléique [12].

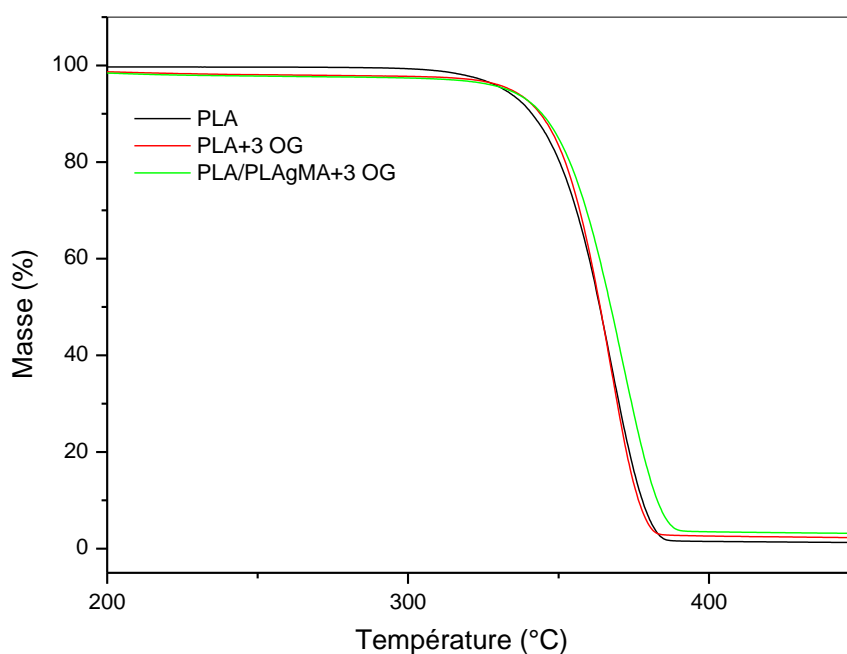


Figure 57: Thermogrammes ATG du PLA et des nanobiocomposites PLA/3 OG et PLA/PLAGMA/3 OG

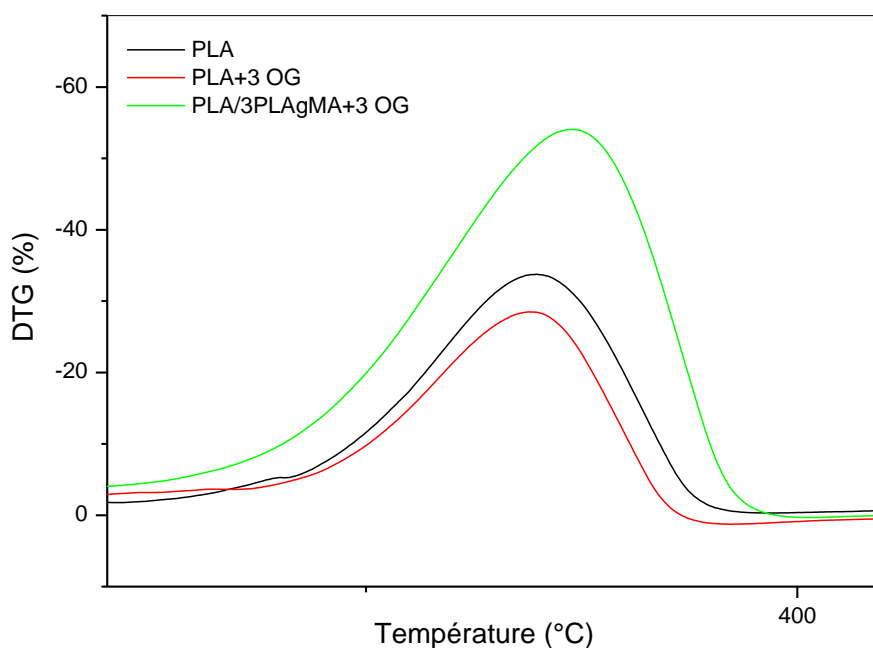


Figure 58 : Thermogrammes DTG du PLA et des nanobiocomposites PLA+3 OG et PLA/PLAgMA+3 OG

I. 3. 2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Le **tableau XIX** rassemble les valeurs de la température de la transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c) et le taux de cristallinité (χ_c) du PLA et des nanobiocomposites à base du PLA et d'oxyde de graphène en présence ou en absence du compatibilisant PLAGMA.

Dans un premier temps, il est important de noter que la température de transition vitreuse du PLA non traité est d'environ 13°C plus élevée que celle du PLA traité par un solvant. Ce résultat est dû à l'augmentation du volume libre dans la matrice polymère suite à l'évaporation du solvant. Cet effet de solvant est bien connu dans la préparation en solution où le solvant joue un rôle de plastifiant [20]. L'addition de 1% en masse d'oxyde de graphène en absence ou en présence du compatibilisant PLAGMA augmente la température de transition vitreuse d'une manière significative, indiquant la restriction de la mobilité des chaînes macromoléculaires associée avec la bonne interaction entre la charge et la matrice [20,21]. Cependant le film de PLA traité et ceux des nanobiocomposites possèdent une cristallinité négligeable probablement due à la présence des traces du solvant dans la matrice PLA. Ce résultat est en accord avec ceux de Pinto et al [20] et Janorkar et al [22].

Tableau XIX : Tg, Tc et taux de cristallinité du PLA et des nanobiocomposites PLA/xOG et PLA/PLAgMA/xOG contenant 1% d'oxyde de graphène

Formulations	Tg (°C)	Tc (°C)	Xc (%)
PLA	59,9	154,9	12,6
PLA traité	46,9	110,5	0,10
PLA+1 OG	55,9	125,6	0,02
PLA/PLAgMA+1 OG	53,2	126,2	>0,01

I. 4. Test de perméabilité à la vapeur d'eau

Les résultats de la perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) du PLA et des nanobiocomposites PLA/3OG et PLA/PLAgMA/3OG sont regroupés dans le **tableau XX**.

Le film du PLA possède la valeur de la perméabilité à la vapeur d'eau la plus élevée. L'addition de 3% en masse d'oxyde de graphène diminue cette perméabilité à la vapeur d'eau. En effet, celle-ci passe de $2,44 \times 10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ à $1,88 \times 10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ traduisant une amélioration de 77%. La diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau des polymères en présence des nanocharges organophiles ou minérales a été enregistrée dans la littérature par plusieurs auteurs [23–27]. A titre d'exemple, Ma et al. ont rapporté une diminution de 43,6% de la perméabilité à la vapeur d'eau du nanocomposite amidon plastifié/OG, contenant 4% en masse d'oxyde de graphène, élaboré par le mélange en solution en utilisant la méthode de Hummer modifiée [28].

La présence du compatibilisant PLAGMA améliore les propriétés barrières à la vapeur d'eau du nanobiocomposite PLA/3OG. En effet, cette dernière diminue pour atteindre une valeur de $1,68 \times 10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ traduisant une amélioration des propriétés barrières du PLA.

Tableau XX: La perméabilité à la vapeur d'eau du PLA, PLA+3 OG et PLA+PLAgMA+3OG

Formulations	Perméabilité à la vapeur d'eau PVE $\times 10^{-11}(\text{g/m.s.Pa})$
PLA	$2,44 \pm 0,26$
PLA+3 OG	$1,88 \pm 0,33$
PLA/PLAgMA+3 OG	$1,68 \pm 0,32$

II. LES NANOBIOCOMPOSITES PLA/GRAPHENE FONCTIONNALISE EPOXY

Cette partie comporte dans un premier temps une étude de l'effet du graphène fonctionnalisé époxy sur les propriétés mécaniques et barrières des nanobiocomposites PLA/5PLAgMA/xGFe, et dans un second temps une étude de l'effet du taux de compatibilisant sur l'état de dispersion de 7% en masse de graphène dans la matrice PLA.

II. 1. Les nanobiocomposites PLA/PLAgMA/xGFe

Une teneur classique souvent utilisée dans la littérature de 5% de PLAGMA [29,30] a été choisie et plusieurs taux de graphène fonctionnalisé époxy ont été étudiés. La dispersion de GFe est évaluée par microscopie électronique à balayage (MEB) et rhéologie.

II. 1. 1. Morphologie des nanobiocomposites PLA/PLAgMA/GFe

Afin d'obtenir une vision globale de la répartition de GFe au sein de la matrice vierge et compatibilisée, les films de nanobiocomposites PLA/7GFe et PLA/5PLAgMA/7GFe ont été analysés en utilisant la microscopie électronique à balayage MEB.

La fracture à froid des échantillons n'a pas été optimale, ce qui explique la présence de reliefs blancs. Le cliché MEB du nanobiocomposite PLA/7GFe présente une dispersion non homogène du graphène fonctionnalisé époxy avec formation d'agrégats d'environ 3,5µm de diamètre (**figure 59a**).

La micrographie de la surface fracturée du nanobiocomposite PLA/5PLAgMA/7GFe observée sur la **figure 59b** montre une surface légèrement rugueuse. Les particules de graphène d'environ 150nm de diamètre dans la matrice PLA sont visibles et dispersées d'une manière homogène. Cette observation traduit la bonne dispersion de graphène fonctionnalisé époxy au sein de la matrice PLA en présence de 5% de l'agent compatibilisant PLAGMA.

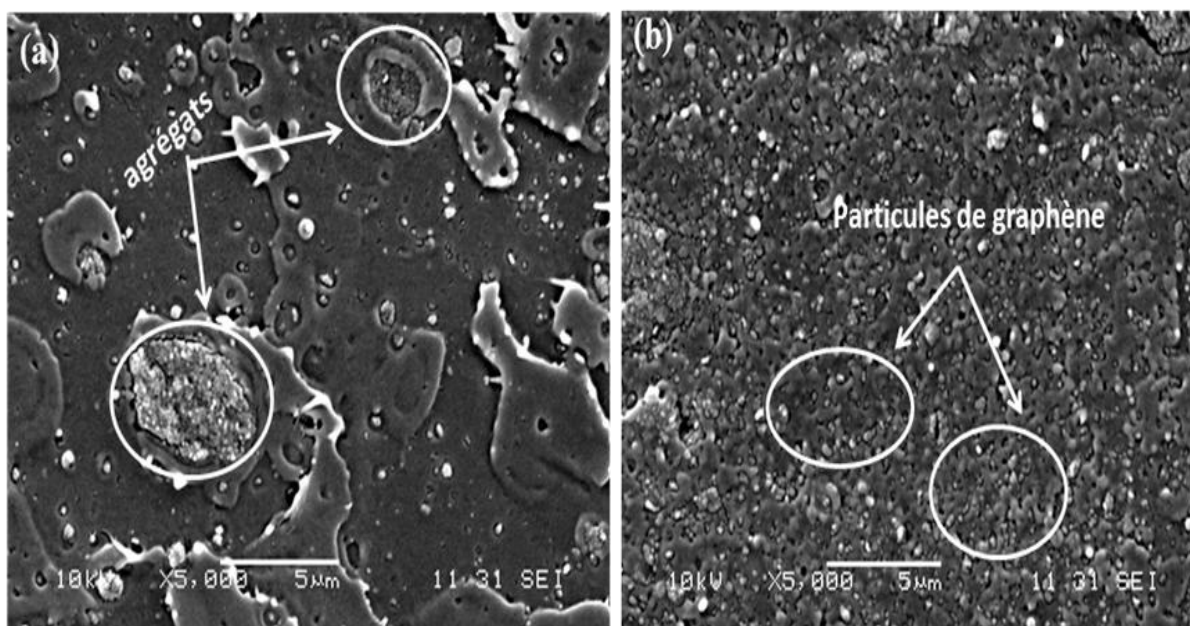


Figure 59: Morphologie des nanobiocomposites PLA/7GFe et PLA/5PLAgMA/7GFe

II. 1. 2. Rhéologie des nanobiocomposites PLA/PLAgMA/GFe

La variation de la viscosité complexe en fonction de la fréquence du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLAgMA/xGFe à différents taux de nanocharge est représentée sur la **figure 60**. Dans un premier temps, on note une augmentation de la viscosité complexe du PLA avec l'incorporation de graphène fonctionnalisé époxy, sur toute la gamme de fréquence étudiée. Cette augmentation est plus prononcée en présence de 7% de GFe, la pente à faibles fréquences devient de plus en plus élevée.

Par ailleurs, à forte concentration massique en GFe (10%), la courbe de la viscosité complexe ainsi que sa pente sont similaires à celles du nanobiocomposite contenant 7% en masse de GFe. Ce résultat peut être expliqué par l'obtention d'un seuil de percolation en présence de 7% en masse de GFe [31].

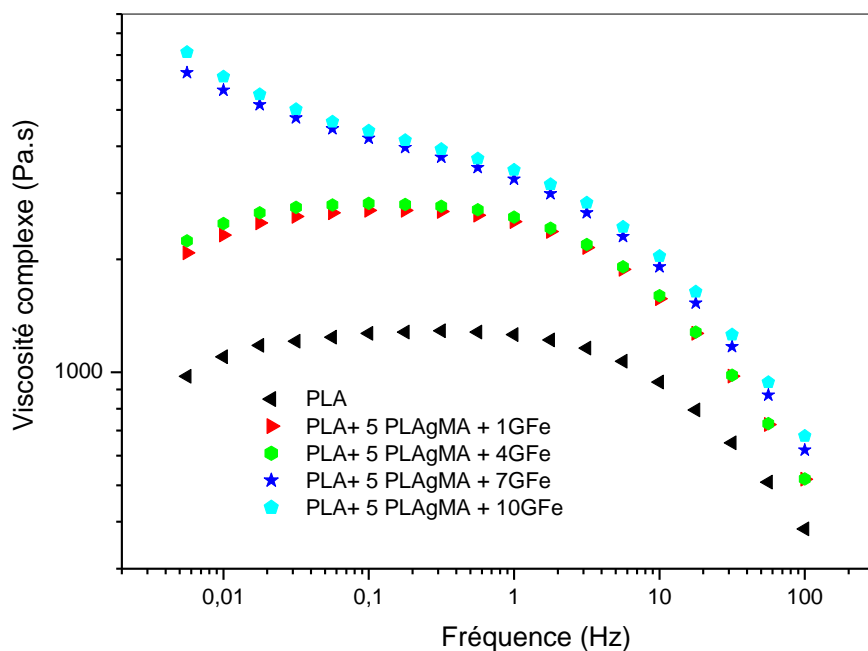


Figure 60 : Viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence, du PLA et du PLA/5PLAgMA/xGFe

La variation du module élastique G' en fonction de la fréquence du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLAgMA/xGFe à différents taux de graphène est représentée sur la **figure 61**.

De la même manière que pour la viscosité complexe, on observe une augmentation du module élastique des nanobiocomposites contenant 5% de compatibilisant et différents taux de nanocharge. Dans les nanobiocomposites PLA/5PLAgMA/xGFe contenant 1 et 4% de graphène, le module élastique G' est largement augmenté, avec un comportement viscoélastique semblable à celui du PLA non chargé. Ces observations indiquent qu'une quantité de graphène allant de 1 à 4% est insuffisante pour restreindre les relaxations des chaînes du polymère.

La dépendance en fréquence diminue aux faibles fréquences avec l'augmentation du taux de graphène fonctionnalisé époxy [17,20,32]. Pour les nanobiocomposites chargés à 7 et 10% de GFe, une augmentation significative du module est obtenue avec l'apparition d'un plateau aux basses fréquences indiquant la bonne dispersion de la nanocharge au sein de la matrice compatibilisée.

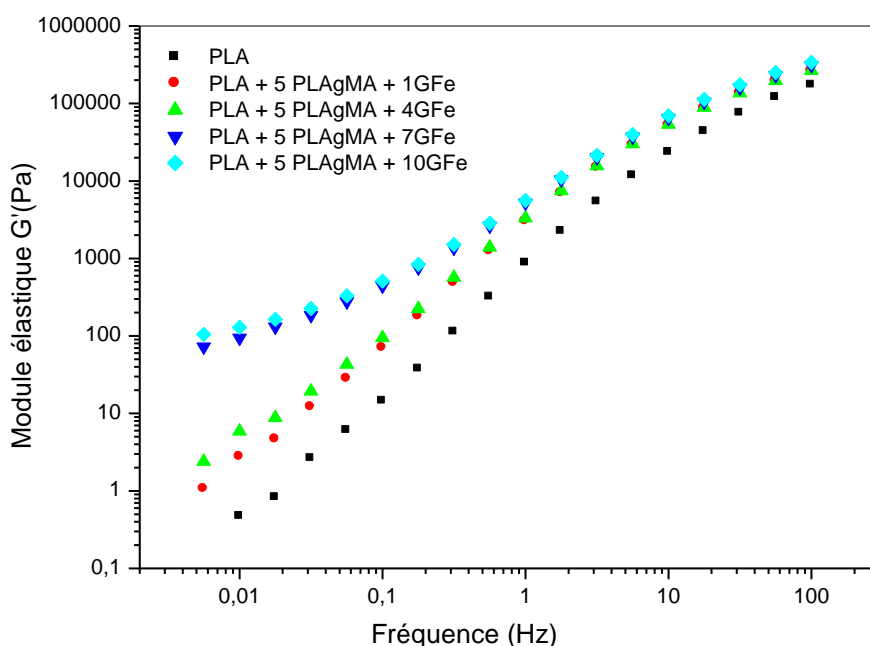


Figure 61 : Module élastique G' en fonction de la fréquence du PLA et du PLA/5PLAgMA/GFe

II. 1. 3. Analyse dynamique mécanique (DMA)

L'analyse dynamique mécanique est largement utilisée pour étudier l'effet du renfort et la nature de l'interface renfort/matrice sur le comportement thermique des matrices polymères [33,34]. La **figure 62** présente l'évolution du module élastique E' et la **figure 63** illustre le module de perte E'' en fonction de la température du PLA et de l'ensemble des nanobiocomposites à matrice compatibilisée avec des fractions massiques en graphène fonctionnalisé époxy variant de 1 à 10%. Les mesures ont été effectuées à une fréquence constante de 10Hz. Aux faibles températures, le module élastique E' du PLA est constant, ce qui caractérise un polymère linéaire à l'état vitreux.

En augmentant la température, une chute du module E' de plusieurs ordres de grandeurs est observée en même temps que l'apparition d'un maximum sur la courbe E'' : c'est le passage du polymère de l'état vitreux à l'état caoutchouteux, qui traduit la relaxation principale des chaînes qui deviennent plus mobiles. Ensuite, le module E' atteint des valeurs faibles correspondant au plateau caoutchoutique.

Aux basses températures, le comportement mécanique des nanobiocomposites PLA/5PLAgMA/xGFe est identique à celui du polymère non chargé: l'ajout de graphène fonctionnalisé époxy a un modeste effet sur le renforcement dans l'état vitreux. En effet, le

graphène agit en tant que charge de renforcement et diminue considérablement la mobilité des chaînes du PLA.

En augmentant le taux de graphène fonctionnalisé époxy, la transition vitreuse se décale vers les plus hautes températures: la chute rapide du E' , le maximum du E'' et le maximum de la $\tan \delta$ sont décalés à plus haute température. Cependant les valeurs du maximum de la $\tan \delta$ et de E'' sont semblables pour tous les échantillons chargés: le décalage se fait par rapport à la référence, ensuite aucune différence n'est observée entre les nanobiocomposites. Ce résultat peut être attribué aux fortes interactions entre les nanofeuillets de GFe et les groupements fonctionnels de l'anhydride maléique. Un résultat similaire a été enregistré par Wang et al en travaillant sur les nanocomposites à matrice greffé PLAGMA et l'oxyde de graphène fonctionnalisé par un surfactant contenant des groupements amines [12]. Le **tableau XXI** regroupe l'ensemble des valeurs du maximum de la $\tan \delta$ et de E'' en fonction de la fraction massique en nanocharge.

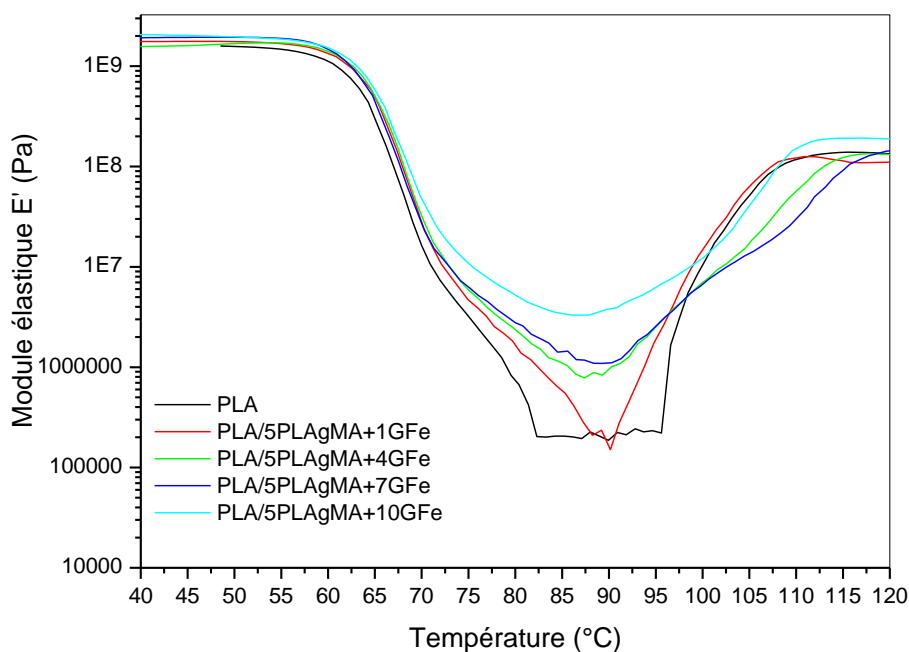


Figure 62 : Evolution du module élastique E' en fonction de la température, du PLA et des nanobiocomposites PLA/ PLAGMA/xGFe

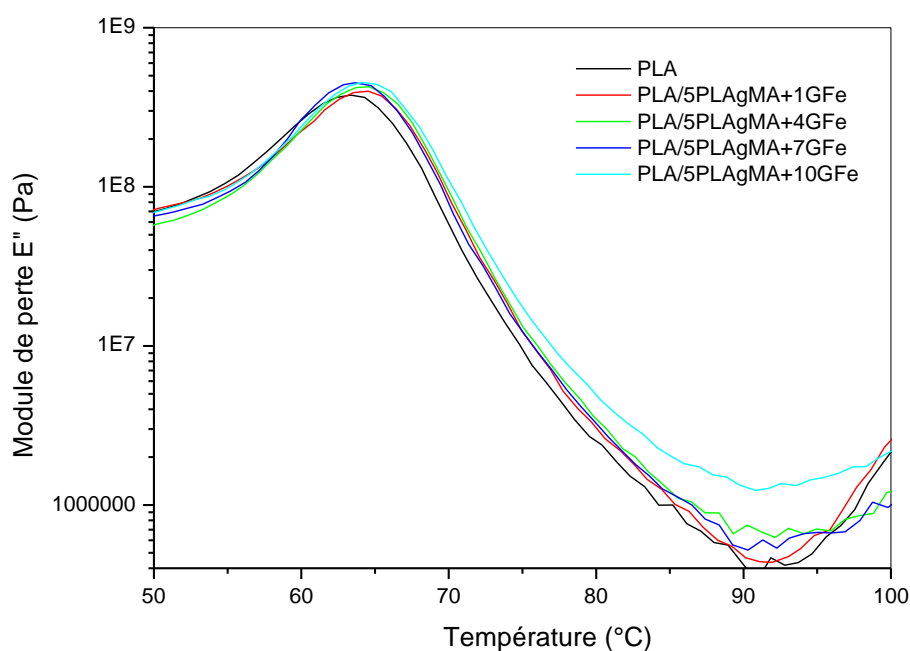


Figure 63 : Evolution du module de perte E'' en fonction de la température, du PLA et des nanobiocomposites PLA/ PLAGMA/xGFe

Tableau XXI: Températures de transition vitreuse pour différentes fractions massiques en GFe dans une matrice PLA/5PLAgMA Ces valeurs correspondent au maximum du facteur de perte Tan et au maximum du E''

Taux de GFe (%massique)	$T_{\max} E''$	$T_{\max} \tan \delta$
0	63,5	70,6
1	64,6	71,7
4	64,6	71,5
7	64,0	70,5
10	65,2	70,9

II. 1. 4. Evaluation des propriétés mécaniques

Le large rapport d'aspect et le fort module de Young d'un feuillet de graphène individuel devrait avoir un impact significatif sur le renforcement des propriétés mécaniques des nanobiocomposites polymères/graphène. Une bonne qualité de dispersion-exfoliation et une répartition homogène des nanofeuillets de graphène au sein de la matrice, ainsi que le niveau d'interaction interfaciale entre la nanocharge et la matrice polymère sont les points

clés pour la réalisation des nanobiocomposites polymères avec des propriétés significativement améliorées [17,35,36].

Le **tableau XXII** regroupe les propriétés mécaniques du PLA et des nanobiocomposites PLA/5PLAgMA/xGFe. L'incorporation des nanofeuillets de graphène fonctionnalisé époxy dans le PLA améliore significativement le module de Young et la contrainte à la rupture. Simultanément, la déformation à la rupture diminue avec l'augmentation de taux de charge. Avec l'ajout de 1% de graphène, le module de Young augmente de 3004 à 3769MPa, représentant une amélioration de l'ordre de 25%, en comparaison avec le module du PLA non-chargé.

Tableau XXII : Propriétés mécaniques en traction du PLA et des nanobiocomposites PLA/PLAgMA/xGFe à différents taux de GFe

Formulations	Module de Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PLA	3004 ± 256	52,7 ± 3,6	2,9 ± 0,1
PLA/PLAgMA +1GFe	3769 ± 269	56,6 ± 3,4	2,7 ± 0,6
PLA/PLAgMA +4GFe	3825 ± 214	54,1 ± 2,0	2,5 ± 0,5
PLA/PLAgMA +7GFe	4471 ± 131	53,6 ± 2,1	1,6 ± 0,2
PLA/PLAgMA +10GFe	4533 ± 332	57,1 ± 1,6	1,8 ± 0,5

Sur la **figure 64**, le module de Young est représenté en fonction de taux de GFe avec les données extraites du **tableau XXII**. La courbe montre une augmentation de module pour les nanobiocomposites avec le pourcentage de GFe. Ce résultat indique que les nanofeuillets de graphène sont bien dispersés dans la matrice PLA, conduisant à une amélioration significative de module de Young, due aux propriétés mécaniques élevées des nanofeuillets de graphène [17,37,38] et aux interactions entre la nanocharge et l'agent compatibilisant PLAGMA. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par des mesures rhéologiques.

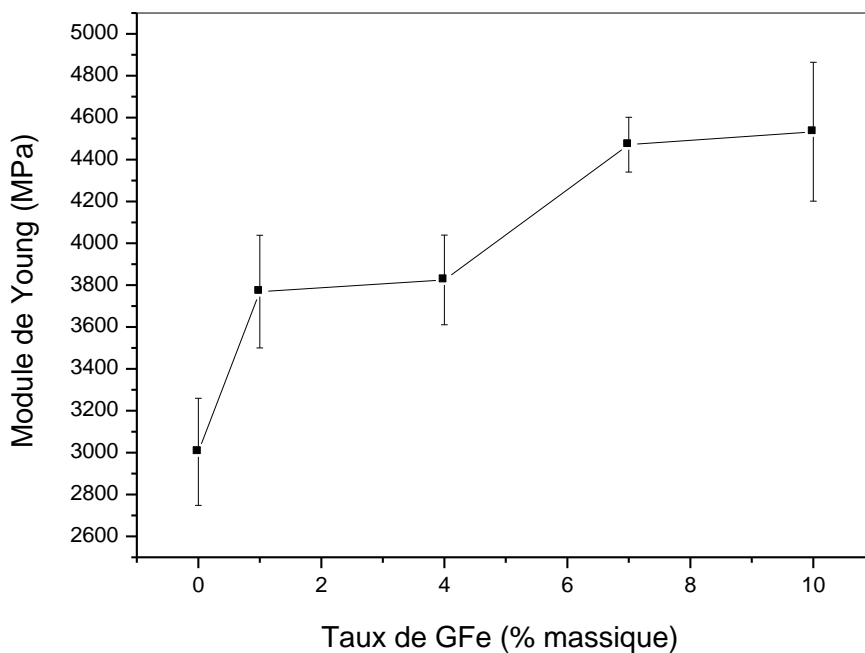


Figure 64 : Variation du module de Young en fonction du taux de graphène fonctionnalisé époxy

II. 1. 5. Propriétés thermiques

II.1.5.1. Analyse thermogravimétrique ATG

La variation de la masse en fonction de la température de la matrice vierge PLA et des nanobiocomposites PLA/xGFe en présence de 5% en masse de PLAGMA, à différents taux de nanocharge a été mesurée par analyse thermogravimétrique à une vitesse de chauffe de 10°C/min, sous une atmosphère d'azote. Les résultats obtenus sont présentés sur les **figures 65 et 66**.

La température correspondant à une perte de masse de 5 % ($T_{5\%}$) sur les courbes ATG (**figure 65**), la température à la vitesse maximale de décomposition ($T_{d\ max}$) sur les courbes DTG (**figure 66**) ainsi que le résidu à 400°C sont regroupés dans le **tableau XXIII**.

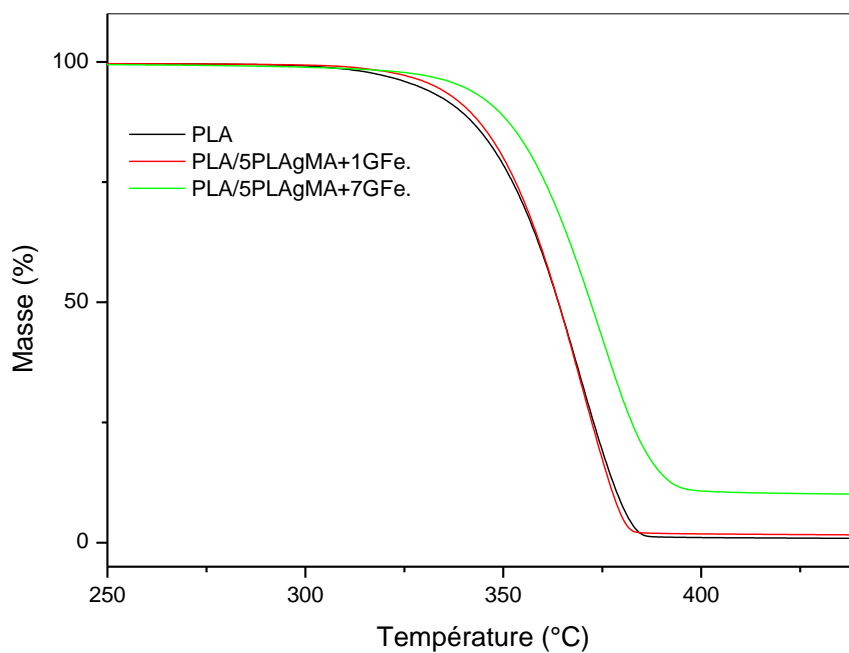


Figure 65 : Thermogrammes de perte de masse du PLA et de nanobiocomposites PLA/PLAgMA/1GFe et PLA/PLAgMA/7GFe

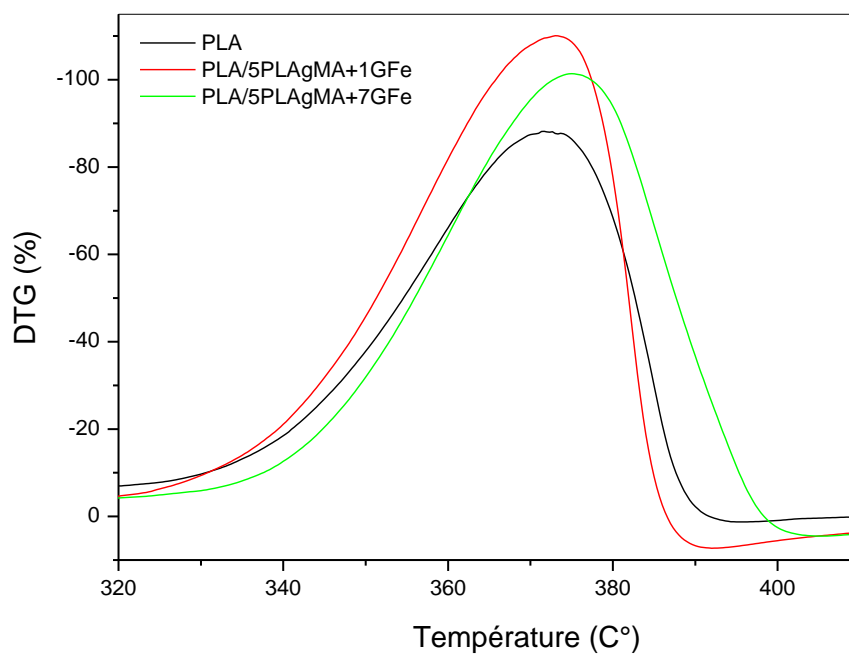


Figure 66 : Thermogrammes DTG du PLA et de nanobiocomposites PLA/PLAgMA/1GFe et PLA/PLAgMA/7GFe

Les résultats du **tableau XXIII** indiquent que l'ensemble des nanobiocomposites à base de PLA se dégradent à des températures plus élevées que le PLA pur traduisant une amélioration de la stabilité thermique de ce dernier avec le taux de nanocharge. A titre d'exemple, la température du PLA correspondant à une perte de masse de 5% est de 327°C. Mais celle-ci augmente pour atteindre une valeur de 340°C lorsque la composition massique de graphène fonctionnalisé est de 7%, soit une augmentation de 13°C. En conséquence, à partir de ces données, il est clair que l'addition du graphène fonctionnalisé époxy permet une amélioration remarquable de la stabilité thermique du PLA [21,39,40], qui se manifeste par une augmentation de la température de début de dégradation, traduisant une bonne compatibilité entre les feuillets du graphène fonctionnalisé époxy et les chaînes macromoléculaires du PLA en présence du compatibilisant PLAGMA.

La température correspondant à la vitesse de dégradation maximale T_{dmax} du PLA augmente avec le taux de graphène fonctionnalisé époxy en présence du compatibilisant. cela peut être expliqué par une réduction de la diffusion des produits volatils à travers la structure des nanobiocomposites [41].

Tableau XXIII : Paramètres thermogravimétriques du PLA et des nanobiocomposites PLA/5PLAgMA/1GFe et PLA/5PLAgMA/7GFe

Formulations	Température de décomposition (°C)		Résidu à 400°C (%)
	à 5% de perte en masse	Température à la vitesse maximale de décomposition	
PLA	327	371	1,10
PLA/5PLAgMA+1GFe.	332	373	2,20
PLA/5PLAgMA+7GFe.	340	376	11,12

Par ailleurs, le taux de résidu à 400°C correspondant à la décomposition complète des nanobiocomposites PLA/5PLAgMA/xGFe augmente avec la teneur en GFe. En effet, le résidu du PLA pur passe de 1,10 % à 11,11% en présence de 7 % de graphène fonctionnalisé époxy. Cette augmentation est due à la matière inorganique présente dans le nanobiocomposite PLA/PLAgMA/GFe, contrairement au PLA qui est plus sensible à la dégradation thermique du fait de sa nature organique. L'augmentation du taux résiduel génère un chemin de diffusion plus long pour les produits de décomposition en présence de la

nanocharge conduisant à une amélioration de la stabilité thermique des nanobiocomposites [42,43].

II.1.5.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

Le **tableau XXIV** rassemble les valeurs de la température de la transition vitreuse (T_g), la température de cristallisation (T_c) et la température de fusion (T_f) du PLA et des nanobiocomposites à base du PLA et de graphène fonctionnalisé époxy. L'incorporation de la nanocharge en présence de 5% de compatibilisant n'affecte pas la température de transition vitreuse ni celle de fusion. Des résultats similaires ont également été rapportés dans la littérature. Yang et al. ont remarqué que les nanofeuillets de graphène affectent légèrement la température de transition vitreuse du poly (arylène éther nitriles) [44].

Tableau XXIV : Propriétés thermiques du PLA et des nanobiocomposites PLA/5PLAgMA/xGFe avec différents taux de GFe

Formulations	T _g (°C)	T _c (°C)	T _f (°C)
PLA	61,0	131,7	153,0
PLA/5PLAgMA+1GFe	61,0	122,3	153,0
PLA/5PLAgMA+4GFe	61,4	130,1	152,4
PLA/5PLAgMA+10GFe	61,6	134,2	153,1

II. 1. 6. Test de perméabilité à la vapeur d'eau

Les tests de perméabilité à la vapeur d'eau (PVE), du PLA et des nanobiocomposites PLA/5PLAgMA/xGFe ont été étudiés et les résultats de cette étude sont résumés dans le **tableau XXV**.

La perméabilité à la vapeur d'eau des nanobiocomposites PLA/5PLAgMA/xGFe diminue avec l'augmentation du taux de nanocharge [28]. La vapeur d'eau pénètre facilement le film PLA qui possède une valeur de la PVE d'environ $3,04 \times 10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, correspondant à la valeur la plus élevée du tableau. Cette valeur est supérieure à celle mentionnée dans le chapitre II pour le PLA malaxé dans un Brabender à 50 tr/min. Cette différence peut être attribuée aux différents modes et conditions opératoires.

L'augmentation de la fraction massique de GFe jusqu'à 10%, conduit à une diminution évidente des valeurs de la perméabilité à la vapeur d'eau de la matrice PLA/5PLAgMA pour atteindre la valeur de $2,23 \times 10^{-11} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. La tortuosité provoquée par les nanofeuillets de graphène fonctionnalisé époxy est plus importante dans le cas des nanobiocomposites

compatibilisés à 5% en PLAgMA et chargé à 10% en GFe, réduisant ainsi la diffusion de la vapeur d'eau.

Tableau XXV : La perméabilité à la vapeur d'eau du PLA, PLA/5PLAgMA/xGFe à différents taux de GFe

Formulations	Perméabilité à la vapeur d'eau PVE $\times 10^{-11}$ (g/m.s.Pa)
PLA	$3,04 \pm 0,38$
PLA/5PLAgMA+1GFe	$2,89 \pm 0,40$
PLA/5PLAgMA+4GFe	$2,68 \pm 0,11$
PLA/5PLAgMA+7GFe	$2,26 \pm 0,09$
PLA/5PLAgMA+10GFe	$2,23 \pm 0,07$

II. 2. Les nanobiocomposites PLA/xPLAgMA/7GFe

Dans cette partie, une teneur de 7% en masse de graphène fonctionnalisé époxy a été choisie en raison des résultats optimaux de dispersion et de percolation obtenus dans la première étape de cette étude.

II. 2. 1. Tests rhéologiques

La **figure 67** représente la variation de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence du PLA et des nanobiocomposites PLA/7GFe et PLA/xPLAgMA/7GFe à différents taux du compatibilisant.

L'incorporation de 7% en masse de graphène fonctionnalisé époxy dans la matrice PLA augmente la viscosité complexe du PLA sur toute la gamme de fréquence avec l'augmentation de la pente. L'ajout de l'agent compatibilisant dans le mélange induit une augmentation importante de la viscosité complexe. Cette augmentation de la viscosité et de la pente est plus accentuée dans le nanobiocomposite contenant 7% de la nanocharge et 5% du PLAgMA.

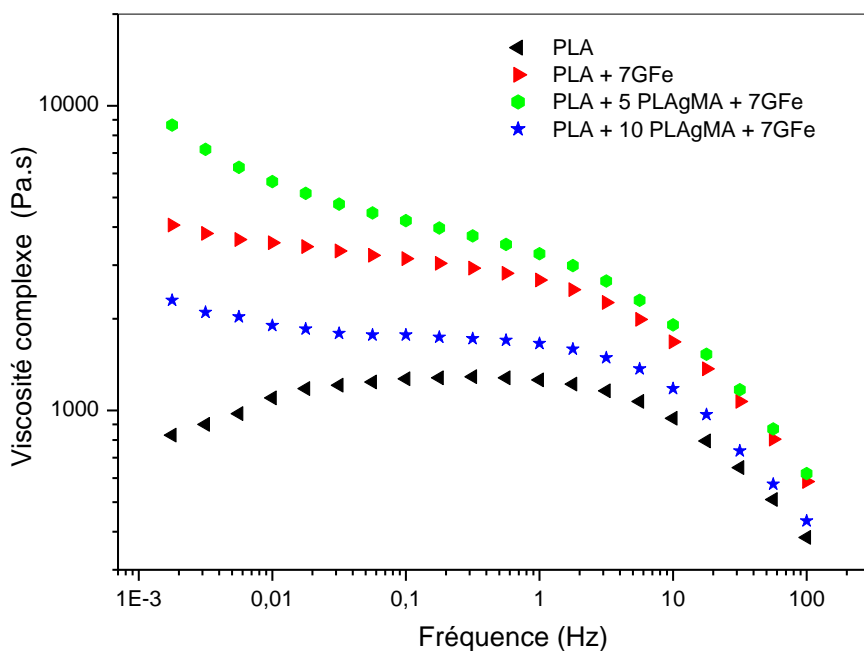


Figure 67 : Variation de la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence, du PLA, du PLA/7GFe, du PLA/5PLAGMA+7GFe et du PLA/10PLAGMA+7GFe

La variation du module élastique G' en fonction de la fréquence du PLA et des nanobiocomposites PLA/7GFe, PLA/5PLAGMA/7GFe et PLA/10PLAGMA/7GFe est présentée sur la **figure 68**.

L'augmentation du module élastique du PLA sur toute la gamme de fréquence et l'apparition d'un plateau aux basses fréquences sont très remarquables dans les trois nanobiocomposites contenant 7% en masse du GFe avec ou sans compatibilisant. L'augmentation du module est plus accentuée en présence de 5% en masse de PLAGMA, traduisant la bonne exfoliation des nanofeuilles de graphène en présence d'anhydride maléique. Néanmoins, un module de stockage inférieur est obtenu pour 10% de PLAGMA, en raison de la faible viscosité complexe de PLAGMA [14].

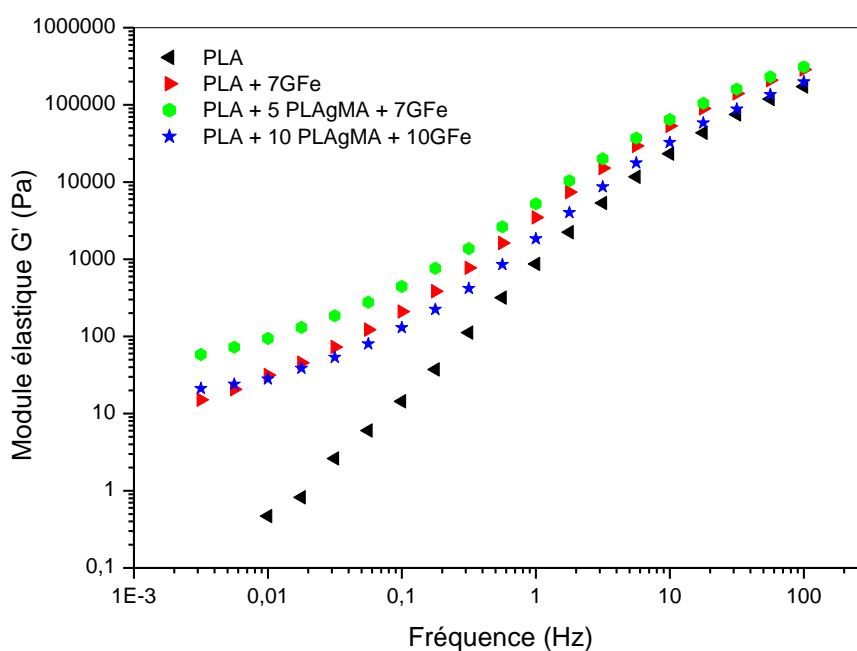


Figure 68 : Variation du module élastique G' , en fonction de la fréquence, du PLA, du PLA/7GFe, du PLA/5PLAGMA+7GFe et du PLA/10PLAGMA+7GFe

II. 2. 2. Stabilité thermique

A teneur égale de graphène fonctionnalisé époxy, les températures de début de décomposition des nanobiocomposites traités avec 5 et 10% de PLAGMA sont de l'ordre de 327°C. Comparées à celle du nanobiocomposite non compatibilisé (315°C) (**figure 69**), il apparaît que l'ajout de PLAGMA a un effet significatif et drastique sur la stabilité thermique des nanobiocomposites élaborés. Il engendre un gain de 12°C dans la température de début de décomposition. Ceci indique que la compatibilité et l'adhésion interfaciale nanocharge-matrice ont augmenté en présence de l'agent compatibilisant.

Les thermogrammes DTG des nanobiocomposites avec différentes teneurs en agent compatibilisant illustrés dans la **figure 70**, montrent une augmentation de la vitesse maximale de dégradation et la température maximale de décomposition du PLA en présence de graphène fonctionnalisé époxy et de PLAGMA.

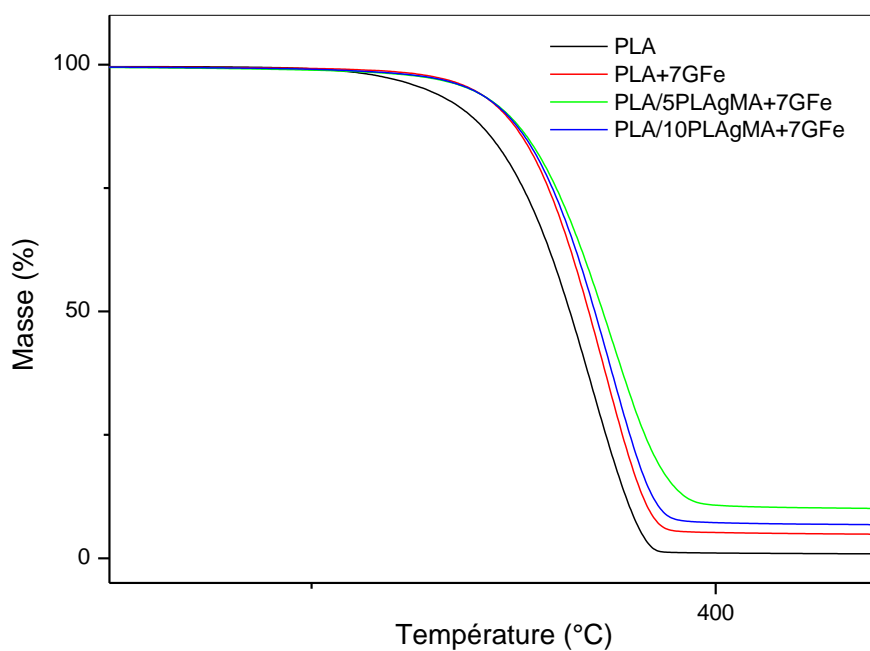


Figure 69 : Perte de masse en fonction de la température, du PLA et des nanobiocomposites PLA/7GFe et PLA/xPLAgMA/7GFe

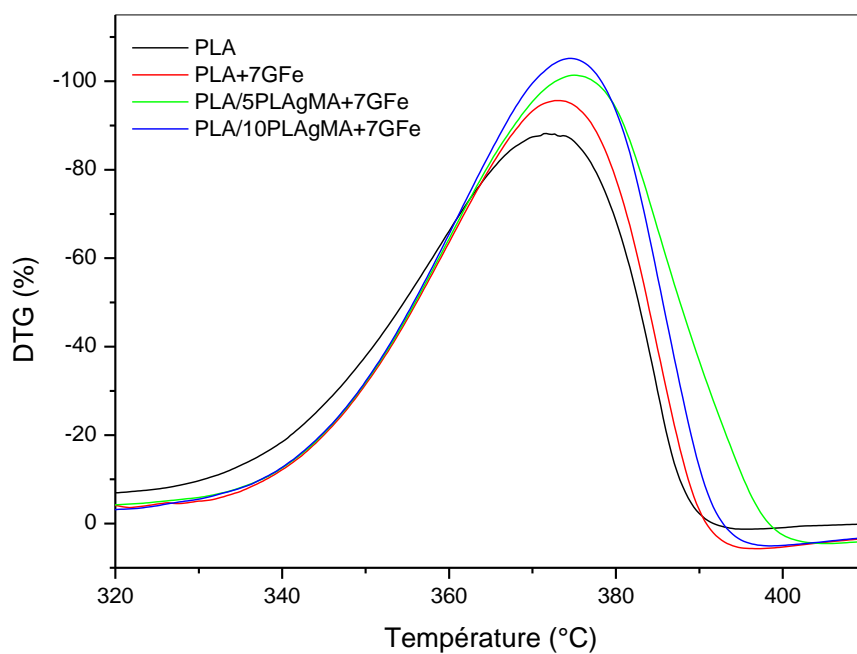


Figure 70: Thermogrammes DTG du PLA et des nanobiocomposites PLA/7GFe et PLA/xPLAgMA/7GFe

II. 2. 3. Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques du PLA et des nanobiocomposites PLA/xPLAgMA/GFe contenant 7% de graphène avec différents taux de compatibilisant ont été évaluées par des essais mécaniques en traction et sont résumées dans le **tableau XXVI**.

L'addition de 7% en masse de graphène fonctionnalisé époxy en présence ou en absence du compatibilisant PLAGMA augmente le module de Young de la matrice PLA [45], attribué à un degré significatif d'intercalation et un degré non négligeable d'exfoliation des feuillets de GFe, résultant de la bonne adhésion interfaciale entre la nanocharge minérale et la matrice polymère. La présence de 5% de PLAGMA conduit à l'augmentation du module de Young d'environ 49% par rapport aux valeurs obtenues pour le PLA non-chargé.

L'incorporation de 7% en masse de graphène fonctionnalisé époxy n'affecte pas la contrainte à la rupture du PLA en présence ou en absence du compatibilisant. Par contre, elle diminue la déformation à la rupture de ce dernier. Cette diminution est plus prononcée en présence de 5 et 10% de PLAGMA, attribuée à un grand rapport d'aspect et à l'interaction entre la matrice et la nanocharge, ce qui restreint le mouvement des chaînes de la matrice polymère [46].

Ces résultats sont en accord avec les mesures rhéologiques et peuvent s'expliquer par la forte compatibilité entre le PLA et le graphène en présence de 5% de PLAGMA. L'amélioration des propriétés de traction à faible charge nanométrique a déjà été rapportée dans la littérature. Wang et al. ont enregistré une augmentation de 21% de la résistance à la traction avec l'ajout de 2% de graphène (GNS) dans le poly (butylène succinate) par le mélange en solution.

Tableau XXVI: Propriétés mécaniques en traction du PLA et des nanobiocomposites PLA/xPLAgMA/7GFe à différent taux de compatibilisant

Formulations	Module de Young (MPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PLA	3004 ± 256	52,7 ± 3,6	2,9 ± 0,1
PLA/7GFe	3899 ± 237	51,4 ± 4,6	2,2 ± 0,4
PLA/5PLAgMA/7GFe	4471 ± 131	53,6 ± 2,1	1,6 ± 0,2
PLA/10PLAgMA/7GFe	4025 ± 197	49,1 ± 3,5	1,6 ± 0,2

II. 2. 4. Test de perméabilité à la vapeur d'eau

Les résultats de la perméabilité à la vapeur d'eau (PVE) du PLA et des nanobiocomposites PLA/xPLAgMA/7GFe présentés dans le **tableau XXVII** montrent la diminution de la perméabilité à la vapeur d'eau avec l'incorporation de 7% en masse de graphène fonctionnalisé époxy en présence ou non du compatibilisant.

La diminution de la perméabilité aux gaz est attribuée aux propriétés barrières des nanofeuillets de charge nanométrique dispersés dans la matrice polymère [47]. La valeur minimale de la perméabilité à la vapeur d'eau du PLA est enregistrée en présence de 5% en masse de PLAGMA. Ces observations ont montré que le graphène fonctionnalisé époxy est bien dispersé en présence de 5% en masse de PLAGMA. Une légère augmentation du PVE a été ensuite observée avec l'incorporation de 10% de PLAGMA. La même observation a été enregistrée dans les nanobiocomposites PLA/Cloisites[®] (chapitre III). Les meilleures propriétés barrières ont été obtenues pour les nanobiocomposites compatibilisés à 5% de PLAGMA et chargé avec 3% de Cloisite[®] 20A [14].

Tableau XXVII : La perméabilité à la vapeur d'eau du PLA et des nanobiocomposites PLA/xPLAgMA/7GFe à différent taux de compatibilisant

Formulations	Perméabilité à la vapeur d'eau $PVE \times 10^{-11} (g/m.s.pa)$
PLA	$3,04 \pm 0,38$
PLA/7GFe	$2,52 \pm 0,15$
PLA/5PLAgMA/7GFe	$2,26 \pm 0,09$
PLA/10PLAgMA/7GFe	$2,65 \pm 0,16$

Les résultats de cette étude montrent clairement que l'incorporation de 5% en masse du compatibilisant dans le nanobiocomposite PLA/7GFe améliore fortement la dispersion de la nanocharge au sein de la matrice PLA conduisant à l'amélioration des propriétés mécaniques et barrières du nanobiocomposite PLA/5PLAgMA/7GFe.

II. 2. 5. Effet de la nature de la nanocharge sur les propriétés du PLA

Afin de comparer l'effet de la nature de la nanocharge étudiée sur les propriétés du PLA, nous avons représenté en **figure 71** la variation du module élastique G' en fonction de la fréquence des nanobiocomposites à base du PLA chargé avec l'oxyde de graphène et le graphène fonctionnalisé époxy, en présence ou en absence de l'agent compatibilisant PLAGMA.

Il apparaît clairement, qu'aux basses fréquences, le module élastique du nanobiocomposite chargé avec 1% en masse d'oxyde de graphène est nettement supérieur à celui du nanobiocomposite contenant le même pourcentage de graphène fonctionnalisé epoxy. Par ailleurs, le nanocomposite PLA/OG donne lieu à la formation d'un plateau aux faibles fréquences, contrairement au nanobiocomposite PLA/GFe, indiquant un meilleur niveau de dispersion d'OG dans la matrice PLA. Ce résultat traduirait une meilleure compatibilité entre le PLA et l'oxyde de graphène, due à la présence de groupements hydroxyles et carboxyles sur les feuillets de ce dernier qui donneraient de plus fortes interactions de type liaison hydrogène avec les groupements carbonyles du PLA.

L'amélioration des propriétés rhéologiques en présence du compatibilisant PLAGMA est mise en évidence par l'augmentation du module élastique G' pour les deux nanocharges. L'observation d'un plateau aux basses fréquences avec l'oxyde de graphène traduit sa bonne dispersion. Les groupements hydroxyles et carboxyles de l'OG seraient plus réactifs que les groupements epoxydes du GFe avec l'anhydride maléique induisant une meilleure compatibilité.

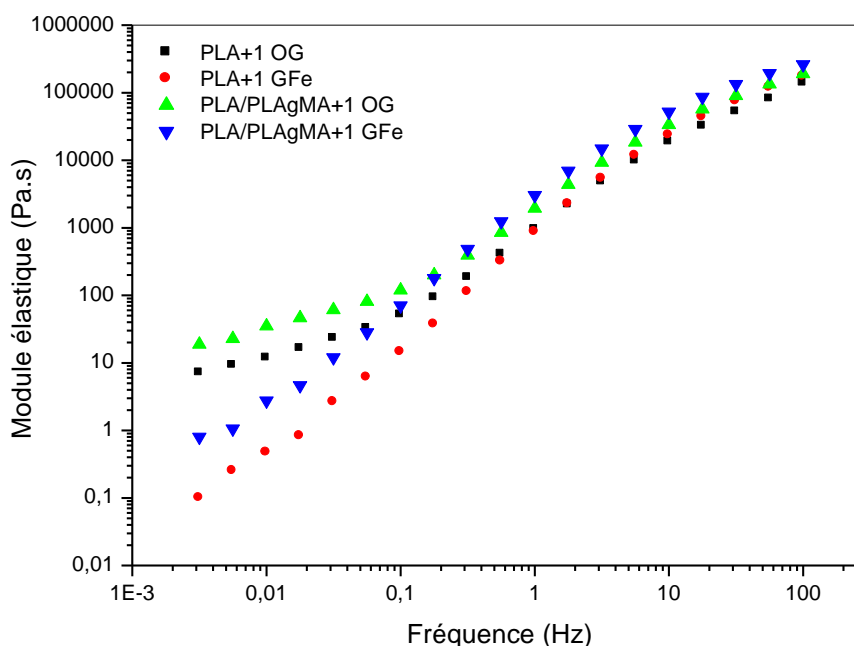


Figure 71 : Variation du module élastique G' , en fonction de la fréquence, du PLA/1OG, du PLA/1GFe, du PLA/PLAgMA/1OG et du PLA/PLAgMA/1GFe

II. 3. Conclusion

Ce travail nous a permis de synthétiser les nanofeuillets d'oxyde de graphène par la méthode de Hummer modifiée et d'étudier son effet comme nanocharge sur les propriétés rhéologiques et barrières des nanobiocomposites PLA/xOG en présence ou en absence du compatibilisant PLAgMA.

L'oxydation chimique du graphite naturel, en utilisant des acides forts et des agents d'oxydation, nous a permis d'obtenir un produit d'oxyde de graphite de caractère hydrophile, due à la formation des groupements fonctionnels contenant l'atome d'oxygène pendant le processus d'oxydation. L'oxyde de graphite obtenu a été exfolié en des nanofeuillets d'oxyde de graphène, via un traitement de sonification dans l'eau déionisée, résultant en une suspension colloïdale d'oxyde de graphène dans l'eau.

Deux séries de nanobiocomposites à matrice PLA ont été préparées par l'incorporation de différentes fractions massiques des nanofeuillets d'oxyde de graphène (OG) synthétisé et du graphène fonctionnalisé époxy (GFe) commercialisé. La première série de nanobiocomposites a été préparée en solution, en utilisant l'oxyde de graphène comme nanocharge. La deuxième à base des nanofeuillets de graphène fonctionnalisé époxy a été préparée par le mélange à l'état fondu.

La fonctionnalisation de poly acide lactique par l'anhydride maléique a permis d'obtenir des meilleures propriétés rhéologiques, thermiques et barrières des deux séries de nanobiocomposites. Ce résultat suggère une meilleure adhérence interfaciale entre la charge et la matrice en présence de l'anhydride maléique.

Les propriétés rhéologiques dynamiques (le module élastique et la viscosité complexe) des deux systèmes nanobiocomposites ont été étudiées dans le régime viscoélastique linéaire. L'addition d'OG et de GFe dans la matrice PLA a résulté en une transition d'un comportement de type fluide (newtonien) à celui de type pseudo-solide. Cette transition a été caractérisée par des augmentations rapides du module élastique et de la viscosité complexe, à faible fréquence, pour des concentrations faibles en nanocharge. Cette étude rhéologique a donné des informations sur la bonne dispersion des nanofeuillets d'OG et ceux de GFe au sein de la matrice polymère et la présence de fortes interactions entre les nanocharges et les chaînes de polymère.

La stabilité thermique des nanobiocomposites a été aussi étudiée en fonction de la fraction massique de deux nanocharges étudiées, en utilisant l'analyse thermogravimétrique (ATG). Il a été montré que la stabilité thermique des nanobiocomposites PLA/xOG et PLA/xGFe est largement augmentée en présence du compatibilisant et avec l'augmentation de

la fraction massique de la nanocharge. Ces augmentations peuvent être expliquées par la présence d'un effet de barrière à l'interface polymère-nanocharge, ce qui a retardé la décomposition des éléments volatiles du polymère en phases gazeuses. Cet effet est peut être lié à la présence de fortes interactions entre les nanofeuillets de de l'oxyde de graphène et/ou de graphène fonctionnalisé époxy et les chaînes du PLA.

Les propriétés mécaniques en traction des nanobiocomposites PLA/GFe ont été évaluées et étudiées, via des tests uni-axiaux. Le module de Young et la résistance à la traction du PLA ont été progressivement améliorés avec l'augmentation de la fraction de GFe, indiquant la présence d'un bon transfert de la contrainte.

Ces excellentes propriétés peuvent élargir les applications de PLA dans le domaine industriel.

III. REFERENCES

- [1] Paredes JI. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir* 2008;24:10560–10564.
- [2] Kuila T. A green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root. *Carbon N Y* 2012;50:914–921.
- [3] Acik M. The Role of Intercalated Water in Multilayered Graphene Oxide. *ACS Nano* 2010;4:5861–5868.
- [4] Ju H-M. Structures of thermally and chemically reduced graphene. *Mater Lett* 2010;64:357–360.
- [5] Shahriary L. Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. *Int J Renew Energy Environ Eng* 2014;02:58–63.
- [6] Li R. Studies on the properties of graphene oxide-reinforced starch biocomposites. *Carbohydr Polym* 2011;84:631–637.
- [7] Tung TT. Poly(ionic liquid)-stabilized graphene sheets and their hybrid with poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Org Electron* 2011;12:2215–2224.
- [8] Kumar NA. Polyaniline-Grafted Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical. *ACS Nano* 2012;25:1715–1723.
- [9] Can W. Preparation of graphene nanosheets through detonation. *New Carbon Mater* 2011;26:21–25.
- [10] Xu Y. Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble. *Am Chem Soc* 2008;130:5856–5857.
- [11] Becerril HA. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* 2008;2:463–470.
- [12] Wang Y, Lin C. Preparation and characterization of maleated polylactide-functionalized graphite oxide nanocomposites. *J Polym Res* 2014;21:334.
- [13] Cassagnau P. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. *Polymer (Guildf)* 2008;49:2183–196.
- [14] Issaadi K. Effect of the montmorillonite intercalant and anhydride maleic grafting on polylactic acid structure and properties. *Appl Clay Sci* 2015;107:62–69.
- [15] Bitinis N. Physicochemical properties of organoclay filled polylactic acid / natural rubber blend bionanocomposites. *Compos Sci Technol* 2012;72:305–313.
- [16] Bossard F. Rheological characterization of starch Derivatives / polycaprolactone blends processed by reactive extrusion. *Polym Eng Sci* 2008;48:1862–1870.
- [17] Achaby M El. Mechanical , Thermal , and Rheological Properties of Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites Prepared by Melt Mixing. *Polym Compos* 2012.
- [18] Sabzi M. Graphene nanoplatelets as polylactic acid modifier: Linear rheological behavior and electrical conductivity. *J Mater Chem A* 2013;1:8253–8261.
- [19] Lim YT. Phase morphology and rheological behavior of polymer / layered silicate nanocomposites. *Rheol Acta* 2001;40:220–229.
- [20] Artur M Pinto. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films. *Polym Int* 2013;62:33–40.
- [21] Song P, Cao. Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties. *Polymer (Guildf)* 2011;52:4001–4010.
- [22] Janorkar A V. Modification of Poly (lactic acid) Films : Enhanced Wettability from Surface-Confined Photografting and Increased Degradation Rate Due to an Artifact of the Photografting Process. *Macromolecules* 2004;37:9151–159.
- [23] Duan Z. Water vapour permeability of poly (lactic acid) nanocomposites. *J Memb Sci* 2013;445:112–118.
- [24] Yano K. Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Films. *John Wiley Sons, Inc* 1997:2289–2294.
- [25] Thellen C. Influence of montmorillonite layered silicate on plasticized poly (L -lactide) blown films. *Polymer (Guildf)* 2005;46:11716–11727.
- [26] Yoo BM. Graphene and Graphene Oxide and Their Uses in Barrier Polymers. *J APPL POLYM SCI* 2014;39628:1–23.
- [27] Park O-K. Composites : Part B Synthesis and properties of iodo functionalized graphene oxide / polyimide nanocomposites. *Compos Part B* 2014;56:365–371.
- [28] Ma T. The composites based on plasticized starch and graphene oxide/reduced graphene oxide. *Carbohydr Polym* 2013;94:63–70.
- [29] Errico ME, Avella M, Bogoeva-gaceva G, Buz A, Gentile G, Grozdanov A. Poly (lactic acid) -Based Biocomposites Reinforced with Kenaf Fibers 2008.

- [30] Nyambo C. Effect of Maleated Compatibilizer on Performance of PLA / Wheat Straw-Based Green Composites. *Macromol Mater Eng* 2011;296:710–718.
- [31] Filippone G. Elasticity and structure of weak graphite nanoplatelet (GNP) networks in polymer matrices through viscoelastic analyses. *Polymer (Guildf)* 2012;53:2699–2704.
- [32] Kim H. Morphology and Properties of Polyester / Exfoliated Graphite Nanocomposites. *Macromol* 2008, 2008;41:3317–3327.
- [33] Kodgire P. PP / Clay Nanocomposites : Effect of Clay Treatment on. *J Appl Polym Sci* 2001;81:1786–1792.
- [34] Kuila T. Characterization and properties of in situ emulsion polymerized poly (methyl methacrylate)/graphene nanocomposites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2011;42:1856–1861.
- [35] Liang BJ. Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly (vinyl alcohol) and Effective Reinforcement of their Nanocomposites. *Adv Funct Mater* 2009;19:2297–2302.
- [36] Zhang L. Strong and ductile poly (lactic acid) nanocomposite films reinforced with alkylated graphene nanosheets. *Chem Eng J* 2014;1–44.
- [37] Jiang L. Preparation and Characterization of Graphene / Poly (vinyl alcohol) Nanocomposites. *J Appl Polym Sci* 2010;118:275–279.
- [38] Zhou K. Effect of Dispersion on Rheological and Mechanical Properties of Polypropylene / Carbon Nanotubes Nanocomposites. *Polym Eng Sci* 2012;52:1485–1494.
- [39] Li X. Preparation of polylactide/graphene composites from liquid phase exfoliated graphite sheets. *Polym Compos* 2014;35:396–403.
- [40] Cao Y. Preparation of organically dispersible graphene nanosheet powders through a lyophilization method and their poly (lactic acid) composites. *Carbon N Y* 2010;48:3834–3839.
- [41] Mclauchlin A.R. Preparation and thermal characterisation of poly (lactic acid) nanocomposites prepared from organoclays based on an amphoteric surfactant. *Polym Degredation Stab* 2009;94:868–872.
- [42] Chang J-H. Poly (lactic acid) Nanocomposites with Various Organoclays . I . Thermomechanical Properties , Morphology , and Gas Permeability *. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 2003;41:94–103.
- [43] Zaidi L. Relationship Between Structure and Rheological , Mechanical and Thermal Properties of Polylactide / Cloisite 30B Nanocomposites. *J ofAppliedPolymer Sci* 2010;116:1357–1365.
- [44] Xulin Yang. Effects of Graphene Nanosheets on the Dielectric , Mechanical , Thermal Properties , and Rheological Behaviors of Poly (arylene ether nitriles). *J Appl Polym Sci* 2012;124:1723–1730.
- [45] Kumar KVM. Effect of Mechanical behaviours of Graphene oxide reinforced compatibilized High density Polyethylene. *Nternational J ChemTech Res* 2014;6:1894–1897.
- [46] Zhao X. Enhanced Mechanical Properties of Graphene-Based Poly(vinyl alcohol) Composites. *Macromolecules* 2010;43:2357–2363.
- [47] Zenkiewicz M. Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen and carbon dioxide. *Polym Test* 2011;27:835–840.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Au terme de ce travail, qui a porté sur l'étude de l'effet du PLA greffé anhydride maléique et la nature de la nanocharge sur les propriétés des nanobiocomposites à base de poly acide lactique préparés par mélange à l'état fondu et en solution, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

Dans la première partie de l'étude, nous avons synthétisé l'agent compatibilisant PLAGMA, en greffant l'anhydride maléique sur le poly acide lactique et étudié son effet comme matrice et comme compatibilisant sur la dispersion des deux nanocharges organophiles (C30B et C20A) au sein de la matrice PLA. Le greffage de l'anhydride maléique sur le poly acide lactique a été confirmé par le dosage chimique et par l'apparition d'un épaulement sur la bande carbonyle en IRTF. Les nanobiocomposites PLA/Cloisites et PLAGMA/Cloisites à base de deux Cloisites® (C30B et C20A) ont été préparés par voie fondue à l'aide d'une mini-extrudeuse. Les échantillons des nanobiocomposites à matrice vierge présentent une morphologie mixte intercalée-exfoliée mise en évidence par les résultats de diffraction des rayons X, de microscopie électronique à transmission et des mesures rhéologiques. Cependant, les échantillons des nanobiocomposites à matrice greffée montrent une bonne dispersion de la nanocharge apolaire (C20A) et une réaggrégation de la nanocharge polaire (C30B).

Les nanobiocomposites PLA/Cloisites et PLA/PLAGMA/Cloisites ont été préparés par voie fondue à l'aide d'un mélangeur de type Brabender. Les nanobiocomposites obtenus présentent une amélioration significative des propriétés mécaniques et barrières en comparaison avec la matrice PLA. Ce travail a permis de montrer également une meilleure dispersion de la Cloisite 20A au sein de la matrice PLA en présence du PLAGMA et une réaggrégation de la C30B dans la matrice compatibilisée.

Dans la deuxième partie de l'étude, nous avons préparé l'oxyde de graphène en référant à la méthode de Hummer modifiée et étudié son effet comme nanocharge sur les propriétés rhéologiques et barrières des nanobiocomposites PLA/xOG. L'oxydation chimique du graphite naturel, en utilisant des acides forts et des agents d'oxydation, nous a permis d'obtenir un produit d'oxyde de graphène de nature hydrophile. Les nanobiocomposites ont été préparés en solution en utilisant des solvants adéquats. La compatibilisation a permis d'obtenir des meilleures propriétés rhéologiques, thermiques et barrières des nanobiocomposites. Ce résultat suggère une meilleure adhérence interfaciale entre la nanocharge et la matrice en présence de l'agent compatibilisant PLAGMA.

Enfin, nous avons étudié les nanobiocomposites PLA/graphène fonctionnalisé époxy préparés à l'état fondu. On peut conclure que tous les échantillons de nanobiocomposites en présence de 5% en masse de PLA greffé anhydride maléique présentent des améliorations significatives au niveau des propriétés mécaniques et barrières.

En comparant les résultats de la deuxième partie, on constate que l'oxyde de graphène préparé au laboratoire est mieux dispersé au sein de la matrice PLA par rapport au graphène fonctionnalisé époxy commercialisé et fournit par NANOVIA (France) qui peut être dû à l'effet des groupements fonctionnels contenant l'atome d'oxygène des deux nanocharges étudiées.

Dans ce travail, nous avons essayé de rapporter les effets de la nature de la nanocharge, de la matrice greffée et de l'agent compatibilisant sur les matériaux nanobiocomposites à matrice poly acide lactique. Cependant, plusieurs points doivent être soulevés et étudiés dans le futur:

- Effectuer des tests bactériologiques sur les films des nanobiocomposites synthétisés.
- Etudier les propriétés électriques des nanobiocomposites PLA/Oxyde de graphène et PLA/Graphène fonctionnalisé époxy.

RESUME

La thèse porte sur l'étude de la morphologie et des différentes propriétés thermiques, mécaniques et barrières à la vapeur d'eau des nanobiocomposites à base de poly acide lactique (PLA). La première partie est consacrée au greffage de l'anhydride maléique (AM) sur le poly acide lactique PLAGMA et à la mise en œuvre de nanobiocomposites PLA/Cloisites, PLAGMA/Cloisites et PLA/PLAGMA/Cloisites en utilisant deux Cloisites® différentes (C20A et C30B), préparés par voie fondue. Au travers des différentes techniques utilisées, les résultats révèlent que les nanobiocomposites PLA/Cloisites élaborés se caractérisent par une morphologie mixte intercalée-exfoliée. L'ensemble des échantillons élaborés indiquent une meilleure dispersion de la Cloisite apolaire C20A en présence de l'anhydride maléique et la réaggrégation de la Cloisite polaire C30B et par conséquent, l'amélioration à la fois des propriétés mécaniques et barrières à la vapeur d'eau des nanobiocomposites à base de la C20A. La seconde partie traite l'influence des groupements fonctionnels d'oxyde de graphène synthétisé au laboratoire et de graphène fonctionnalisé époxy commercialisé et fournit par Nanovia (France) sur la dispersion des nanofeuillets de graphène au sein de la matrice PLA, en présence ou en absence du compatibilisant PLAGMA. L'étude révèle que la présence du compatibilisant améliore la dispersion de deux nanocharges étudiées. Le maximum des performances rhéologiques indiquant la meilleure dispersion de la nanocharge est enregistré pour une faible quantité d'oxyde de graphène possédant plus de groupements fonctionnels contenant l'atome d'oxygène. Les propriétés thermiques et barrières ont été considérablement améliorées avec l'incorporation des deux nanocharges et en présence de l'agent compatibilisant PLAGMA. L'étude montre aussi que les propriétés mécaniques en traction des nanobiocomposites à base de graphène fonctionnalisé époxy (GFe) ont été améliorées en présence du PLAGMA.

The thesis focuses on the study of the morphology and thermal, mechanical and barrier properties of the nanobiocomposites based on poly lactic acid (PLA). The first part is devoted to the grafting of maleic anhydride (MA) on the poly lactic acid PLAGMA and the elaboration of the nanobiocomposites PLA/Cloisites, PLAGMA/Cloisites and PLA/PLAGMA/Cloisites using two different Cloisites (C20A and C30B), prepared by melt intercalation and the characterization of the main properties. The results indicate that the PLA/Cloisites nanobiocomposites exhibit a mixed intercalated-exfoliated morphology. All the prepared samples showed an improvement in both thermal, mechanical and barrier properties in the presence of the nanofiller. All prepared samples show better dispersion of apolar Cloisite (C20A) in the presence of maleic anhydride and reaggregation of the polar Cloisite (C30B) and therefore, the improvement of both the mechanical and barrier properties of the nanobiocomposites based on C20A. The second section discusses the effect of the functional groups of graphene oxide synthesized in the laboratory and the graphene functionalized epoxy marketed and supplied by Nanovia (France) on the dispersion of the graphene nanofillers in the PLA matrix. The study reveals that the presence of compatibilizer improves the dispersion of two studied nanofillers. Maximum rheological performance indicating better dispersion of the nanofiller is registered for a small amount of graphene oxide (OG) with more functional groups containing oxygen atom. The thermal and barriers properties have been considerably improved with the incorporation of two nanofillers and in the presence of PLAGMA compatibilizer. The study also shows that the tensile properties of the PLA containing graphene functionalized epoxy (GFe) were improved in the presence of PLAGMA.

Key Words : nanocomposite, poly lactic acid ; maleic anhydride, Cloisite® 20A; Cloisite® 30B, graphene oxide, graphene, morphology, mechanical properties, water vapor permeation.

تركز الرسالة على دراسة مورفولوجية و مختلف الخصائص الحرارية، الميكانيكية وحاجز بخار الماء ل nanobiocomposites المتكون أساسا من بولي حمض اللين (PLA). خصص الجزء الأول لتطعيم أنهيدريد المالك (AM) في بولي حمض اللين PLAGMA وإعداد nanobiocomposites PLA/Cloisites، PLAGMA/Cloisites و PLA/PLAGMA/Cloisites باستخدام صنفين من Cloisites (C20A و C30B) بطريقة الخلط في حالة الذوبان. من خلال التقنيات المختلفة المستخدمة، بينت النتائج أن nanobiocomposites PLA Cloisites/ تتميز بتشكيل مورفولوجية مختلطة مقم-تفشر (intercalée/exfoliée). جميع العينات تشير إلى تشتت أفضل لل C20A عديم الأقطاب في وجود أنهيدريد المالك وإعادة تجميع C30B القطبية، وبالتالي، تحسين كل من الخواص الميكانيكية وحاجز بخار الماء ل nanobiocomposites التي تحتوي على C20A. أما المبحث الثاني: يدرس تأثير المجموعات الوظيفية لأكسيد الجرافين المعد في المخبر والجرافين functionalized الايبوكسي (GFe) المباع والتي قدمتها Nanovia (فرنسا) على تشتت nanosheets الجرافين في قالب PLA، في وجود أو غياب PLAGMA compatibilizer. وجدت الدراسة أن وجود compatibilizer يحسن تشتت كلا nanocharges المدروسة. يتم تسجيل أداء الانسيابية الأقصى مشيرا إلى تشتت أفضل لل nanofiller لكمية صغيرة من أكسيد الجرافين مع جماعات أكثر وظيفية تحتوي على ذرة الأكسجين. الخصائص الحرارية وحاجز قد تحسنت إلى حد كبير مع إدماج كلا nanocharges في وجود PLAGMA. وتظهر الدراسة أيضا أن خصائص الشد ل PLA/GFe nanobiocomposites تحسنت في ظل وجود PLAGMA.